

**NOVA ABORDAGEM PARA O CÁLCULO DA DESCONTINUIDADE DO
POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO DE KOHN-SHAM
E SUA APLICAÇÃO PARA SISTEMAS ATÔMICOS E
FRAGMENTOS DE POLÍMEROS**

Flávia Pirola Rosselli

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Doutor em Ciências Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva
Co-Orientador: Prof. Dr. Klaus Werner Capelle

**São Carlos
2006**

O SENTIDO DA VIDA
Bradley Trevor Greive
(Tradução de Luiz Fernando Veríssimo)

Ponha a mão no peito e sinta as batidas do seu coração. Esse é o relógio da sua vida tiquetaqueando a contagem regressiva do tempo que lhe resta. Um dia ele parará.

Isso é cem por cento garantido e não há nada que você possa fazer a respeito. Portanto, não dá para perder um único precioso segundo.

Vá atrás do seu sonho com energia e paixão, ou então recue e veja-o escorrer pelo ralo. Se você passar o tempo todo em cima do muro, acabará não indo a lugar algum no pouco tempo que lhe resta (sem falar, claro, no perigo das farpas em lugares inconvenientes).

Como dizem: "não se salta uma fenda em dois pulinhos". É preciso coragem e dedicação para viver os seus sonhos. (Claro, também é preciso lembrar onde acaba a coragem e começa a estupidez.)

A verdade é que todos nascemos com potencial para a grandeza, abençoados com oportunidade para alcançar novas e estonteantes alturas. Mas, tristemente, muitos de nós são preguiçosos demais, preocupados demais com o que os outros possam pensar, com medo demais de mudanças, para abrir suas asas e usar todos os seus talentos. É importantíssimo fazer o que o deixa feliz e da melhor maneira possível. Não importa que seja fazer bolas de neve, prender a respiração debaixo d'água, cantar, ou conseguir efeitos dramáticos com um secador de cabelos.

Só o que interessa é que você se sinta bem com o que está fazendo. Tenha sempre em mente que, faça o que você fizer, os enganos são parte da vida, e não perca tempo se castigando por erros do passado. Não fique ruminando se está ou não fazendo a coisa certa. Você sempre saberá a resposta no seu coração. Em vez de desanimar-se, lembre-se sempre de que rejeição e resistência são inevitáveis quando se faz algo muito importante ou especial. Quando você se propõe a realizar seus sonhos, muitos tentarão detê-lo (incluindo os que mais amam você). O que não falta neste mundo são pessimistas lamentáveis, que desistem dos seus sonhos, para lhe dizer: "não perca seu tempo, você nunca conseguirá". Você pode muito bem viver cercado por pessoas que, secretamente, querem ver você fazer menos, ou fracassar por completo, para não se sentirem diminuídas. "Esqueça isso", dirão, "não vale a pena". Por isso, é importante compreender que seguir o seu próprio caminho pode ser incrivelmente recompensador, mas não é fácil não. Como todo mundo, você terá alguns dias melhores que outros.

De vez em quando, tudo parecerá uma grande zona de perigo. As pessoas olharão para você com estranheza quando souberem o que você está tentando atingir e você começará a ouvir seus detratores e a ter dúvidas. "Porque não continuei vendendo bananas, meu Deus?" Mas, aconteça o que acontecer, não desista! Lembre-se de que todos têm dificuldades... É incrivelmente cansativo passar dias fazendo coisas que não nos agradam ou sequer nos interessam. Mas, se você perseguir o seu sonho, pelo menos se cansará fazendo o que mais gosta. Você pode achar que nada disto significa muito no grande esquema global das coisas...

Mas, acredite: significa! Quando você tirar tudo que puder da sua vida, saboreando cada gota, isto mudará tudo à sua volta, de ordinário para extraordinário. Quando estiver fazendo o que ama, você se levantará de manhã cheio de animação para enfrentar o começo de cada dia e estará tomado de uma alegria sincera, altamente contagiante. Do mesmo modo

que, ao dar uma boa risada, faz outro começar a rir, e outro, até que estão todos rindo tanto que começam a lacrimejar, ter dor de estômago e dificuldades em respirar.

Mas, melhor do que tudo, fazendo coisas que enroscam os seus bigodes de fazer (presumindo-se, claro, que você tenha bigodes), você inspira outros a irem atrás dos seus sonhos, e é assim, meu amigo, que se transforma o mundo!

Sabe de uma coisa?

Mesmo que você cometa enganos e esteja errado sobre quase tudo, ainda assim sua vida será uma aventura fantástica e divertida; você dormirá cada noite sabendo que fez o que podia e isso fez diferença, e acordará a cada dia antecipando o futuro tão belo e excitante quanto puder imaginar.

E sabe de outra coisa? Se você ouvir seu coração e usar a cabeça, nunca estará errado.

Querer é poder, mas é preciso saber querer. Você pode querer tudo, mas se souber querer, não vai querer.

Querer tudo é nada!

**A meu orientador,
Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva**

**A meu co-orientador,
Prof. Dr. Klaus Werner Capelle**

Pela oportunidade que me ofereceram de realizar este trabalho.

“Nada lhe posso dar que já não exista em você mesmo. Não posso abrir-lhe outro mundo de imagens, além daquele que há em sua própria alma. Nada lhe posso dar a não ser a oportunidade, o impulso, a chave. Eu o ajudarei a tornar visível o seu próprio mundo, e isso é tudo.” (Hermann Hesse)

Aos meus pais,
Palmyra e Laurindo,
agradeço pela vida e pelo incentivo maior

Ao meu companheiro, Mauro Mello, pela paciência e motivação

AGRADECIMENTOS

- Ao Instituto de Química de São Carlos/USP, pelo apoio institucional e às facilidades oferecidas.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.
- A todos os funcionários da seção de pós-graduação, especialmente à Sílvia, por toda a colaboração e compreensão.
- À meus irmãos, Marcelo e Daniel, por todo o apoio e ajuda.
- A todos os amigos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho:

- ◆ Ao pessoal da sala “do fundo” com quem convivi a maior parte do tempo de meu doutorado, pelos bons momentos e pela amizade:

Ednilson, Fábio, Francisco (Chico), Josmar, Luiz Guilherme, Moacyr, Roberto, Rugles e Wagner;

- ◆ Aos meus amigos físicos, Lia e Heurison, pelos ensinamentos todos;
- ◆ À Sra. Lúcia e Sr. Maurice, pelos tantos conselhos os quais me fizeram crescer muito;
- ◆ Aos meus primos João Baptista e Sara, por todo o carinho, paciência, e preocupação, e também à minha madrinha Maria;
- ◆ Ao Sr. Antônio Carlos e Sra. Dora, pelas longas conversas;
- ◆ Aos amigos-irmãos: Dalton, Ellen e Marcel, especialmente ao Marcel, pelo seu decisivo auxílio e pelo seu tempo gasto comigo;
- ◆ À Dona Tereza, pela atenção, carinho e pelos deliciosos almoços;
- ◆ À Dra. Fernanda, ao Dr. Lincoln e ao Dr. Izaio;
- ◆ À Ana, do Armarinhos.

*Ao meu amigo Antonio Adriano Blanc Nascimento,
pelo incentivo singular.*

"Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado com certeza chegará mais longe..." (anônimo)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1. Bandas de energia	6
2.2. Os polímeros semicondutores	9
2.3. A Teoria do Funcional da Densidade	13
2.4. As equações de Kohn-Sham	20
2.5. O potencial de troca e correlação	28
2.6. A descontinuidade em cálculos de <i>gap</i> através da DFT	33
2.7. O significado dos autovalores de Kohn-Sham	43
3. PROPOSTA DE TRABALHO E METODOLOGIA	47
3.1. Proposta de trabalho	47
3.2. Metodologia	48
4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Cálculo da descontinuidade para lítio e berílio: triagem de bases e funcionais	55
4.2. Cálculo da descontinuidade para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica	75
4.3. Comparação da curva da descontinuidade para átomos com a curva de diversas propriedades químicas e físicas	91
4.4. Resultados adicionais obtidos com o conjunto de base aug-cc-pV5Z de Dunning	96
4.5. <i>Gaps</i> experimentais para os átomos estudados	117
4.6. Cálculo da descontinuidade para fragmentos de poliacetileno.... ..	126
5. CONCLUSÕES	143
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Níveis de energia para átomos isolados (à esquerda) e estrutura esquemática de bandas para átomos em um sólido (à direita).....	8
FIGURA 2 – Representação da estrutura de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	9
FIGURA 3 – Representação esquemática do trans-poliacetileno.....	10
FIGURA 4 – a) Representação esquemática das quantidades $\varepsilon_N(N)$, $\varepsilon_{N+1}(N+I)$, $\varepsilon_{N+1}(N)$, Δ_{xc} , Δ , Δ_{KS} , AE e PI . b) Representação esquemática das quantidades $\varepsilon_N(N)$, $\varepsilon_{N+1}(N+I)$, $\varepsilon_{N+1}(N)$, Δ_{xc} , Δ e Δ_{KS} , feitas para um isolante ou semicondutor com N e $N+I$ elétrons, indicando ainda o potencial de troca e correlação. À esquerda, representação esquemática da estrutura de banda de um isolante ou semicondutor com N elétrons. À direita, representação esquemática da estrutura de banda de um isolante ou semicondutor após a adição de um elétron (sistema com $N+I$ elétrons), o qual entra na banda de condução [5, 55].....	41
FIGURA 5 – Gráfico da descontinuidade (eV) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculada com o esquema LSDA/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).....	80
FIGURA 6 – Gráfico da descontinuidade (eV) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculada com o esquema BLYP/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).....	80
FIGURA 7 – Gráfico da descontinuidade (eV) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculada com o esquema BP86/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z)	81
FIGURA 8 – Sobreposição das curvas da descontinuidade (eV) calculadas para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, obtidas com os funcionais LSDA, BP86 e BLYP, na base 6-311G(d,p). Legenda: LSDA: - - ♦ - - , BP86: — • — , e BLYP: --- ■ ---.....	82
FIGURA 9 – Gráfico do <i>gap</i> KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema LSDA/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z)	88
FIGURA 10 – Gráfico do <i>gap</i> KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z)	88
FIGURA 11 – Gráfico do <i>gap</i> KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema BP86/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z)	89
FIGURA 12 – Sobreposição das curvas do <i>gap</i> KS (eV) calculadas para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, obtidas com os funcionais LSDA, BP86 e BLYP, na base 6-311G(d,p). Legenda: LSDA: - - ♦ - - , BP86: — • — , e BLYP: --- ■ ---	90
FIGURA 13 – Gráfico da afinidade eletrônica (eV), representada em preto, versus a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p).....	94

FIGURA 14 – Gráfico do potencial de ionização (eV), representado em preto, versus a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p)	94
FIGURA 15 – Gráfico da eletronegatividade (eV), representada em preto, versus a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p)	95
FIGURA 16 – Gráfico da dureza (eV), representada em preto, versus a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p).....	95
FIGURA 17 – Sobreposição das curvas da descontinuidade (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional LSDA nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema LSDA/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema LSDA/6-311G(d,p) em cinza.....	102
FIGURA 18 – Sobreposição das curvas da descontinuidade (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional BLYP nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema BLYP/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema BLYP/6-311G(d,p) em cinza.....	103
FIGURA 19 – Sobreposição das curvas do <i>gap</i> KS (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional LSDA nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema LSDA/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema LSDA/6-311G(d,p) em cinza.....	114
FIGURA 20 – Sobreposição das curvas do <i>gap</i> KS e da descontinuidade (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional BLYP nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema BLYP/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema BLYP/6-311G(d,p) em cinza.....	114
FIGURA 21 – Gráfico do <i>gap</i> KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 20 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema LSDA/aug-cc-pV5Z, em função do número atômico (<i>Z</i>).....	116
FIGURA 22 – Gráfico do <i>gap</i> KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 20 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema BLYP/aug-cc-pV5Z, em função do número atômico (<i>Z</i>).....	116
FIGURA 23 – Gráficos do <i>gap</i> KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade adiabática (eV) (representada em preto com ●) e do <i>gap</i> DFT (representado em cinza claro com ●), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função do número de monômeros de acetileno (<i>M</i> =3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 e 30).....	132
FIGURA 24 – Gráficos do <i>gap</i> KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade adiabática (eV) (representada em preto com ●) e do <i>gap</i> DFT adiabático (representado em cinza claro com ●), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função de <i>1/M</i>	133
FIGURA 25 – Gráficos do <i>gap</i> KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade vetical (eV) (representada em preto com ■) e do <i>gap</i> DFT (representado em cinza claro com ■), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função do número de monômeros de acetileno (<i>M</i> =3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 e 30).....	140

FIGURA 26 – Gráficos do *gap* KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade vertical (eV) (representada em preto com ■) e do *gap* DFT (representado em cinza claro com ■), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função de $1/M$ 141

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Funcionais de troca utilizados – nomes e abreviações [74].....	49
TABELA 2 – Funcionais de correlação utilizados – nomes e abreviações [74].....	50
TABELA 3 – Funcionais híbridos utilizados – nomes e abreviações [74].....	50
TABELA 4 – Principais conjuntos de funções de base disponíveis no programa computacional Gaussian 98, revisão A.9 [73, 74], e suas parametrizações.....	51
TABELA 5 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais	57
TABELA 6 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31G(d) para o átomo neutro e 6-31+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	58
TABELA 7 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	59
TABELA 8 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	60
TABELA 9 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311G(d) para o átomo neutro e 6-311+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	61
TABELA 10 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	62
TABELA 11 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base SVP. A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	63
TABELA 12 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	64
TABELA 13 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31G(d) para o átomo neutro e 6-31+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	65

TABELA 14 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	66
TABELA 15 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	67
TABELA 16 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311G(d) para o átomo neutro e 6-311+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	68
TABELA 17 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	69
TABELA 18 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base SVP. A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais.....	70
TABELA 19 – Melhores desvios obtidos para a descontinuidade, para Li e Be, utilizando os conjuntos de base 6-31G(d), 6-311G(d) e SVP.....	72
TABELA 20 – Multiplicidades dos átomos neutros e ânions utilizadas nos cálculos...	76
TABELA 21 – Cálculo da descontinuidade para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema LSDA/6-311G(d,p)	77
TABELA 22 – Cálculo da descontinuidade para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema BLYP/6-311G(d,p)	78
TABELA 23 – Cálculo da descontinuidade para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema BP86/6-311G(d,p).....	79
TABELA 24 – Cálculo do <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a equação (48), no esquema LSDA/6-311G(d,p).....	84
TABELA 25 – Cálculo do <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a equação (48), no esquema BLYP/6-311G(d,p).....	85
TABELA 26 – Cálculo do <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a equação (48), no esquema BP86/6-311G(d,p).....	86
TABELA 27 – Descontinuidade e <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) calculados para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H a Kr) com os funcionais BLYP, BP86 e LSDA na base 6-311G(d,p)	87
TABELA 28 – Valores da afinidade eletrônica (eV), do potencial de ionização (eV), da eletronegatividade (eV) e da dureza (eV), obtidos da literatura.....	93
TABELA 29 – Cálculo da descontinuidade para os átomos entre H e Ar da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema LSDA/ aug-cc-pV5Z.....	99

TABELA 30 – Cálculo da descontinuidade para os átomos entre H e Ar da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema BLYP/ aug-cc-pV5Z.....	100
TABELA 31 – Tabela comparativa entre os valores da descontinuidade obtidos através dos seguintes esquemas: BLYP/6-311G(d,p), BLYP/aug-cc-pV5Z, LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p).....	101
TABELA 32 – Valores das energias do LUMO e do HOMO (em Hartrees, E_H) para os átomos de B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl e Ar, e seus respectivos ânions, nos esquemas de cálculo BLYP/aug-cc-pV5Z, BLYP/6-311G(d,p), LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p).....	105
TABELA 33 – Tabela comparativa entre os valores do <i>gap</i> KS obtidos por meio dos esquemas LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p).....	110
TABELA 34 – Tabela comparativa entre os valores do <i>gap</i> KS obtidos por meio dos esquemas BLYP/aug-cc-pV5Z e BLYP/6-311G(d,p).....	111
TABELA 35 – Valores das energias do LUMO e do HOMO (em Hartrees, E_H) para os átomos neutros de B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl e Ar nos esquemas de cálculo BLYP/aug-cc-pV5Z, BLYP/6-311G(d,p), LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p)	113
TABELA 36 – <i>Gap</i> experimental, <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) e <i>gap</i> DFT, para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), no esquema LSDA/6-311G(d,p). Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> KS, e entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> DFT.....	119
TABELA 37 – <i>Gap</i> experimental, <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) e <i>gap</i> DFT, para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), no esquema BP86/6-311G(d,p). Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> KS, e entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> DFT.....	120
TABELA 38 – <i>Gap</i> experimental, <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) e <i>gap</i> DFT, para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), no esquema BLYP/6-311G(d,p). Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> KS, e entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> DFT.....	121
TABELA 39 – <i>Gap</i> experimental, <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) e <i>gap</i> DFT, para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), no esquema LSDA/aug-cc-pV5Z. Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> KS, e entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> DFT.....	122
TABELA 40 – <i>Gap</i> experimental, <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) e <i>gap</i> DFT, para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), no esquema BLYP/aug-cc-pV5Z. Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> KS, e entre o <i>gap</i> experimental e o <i>gap</i> DFT.....	123
TABELA 41 – Cálculo da descontinuidade adiabática utilizando a nova proposta apresentada (equação 50), para fragmentos de poliacetileno otimizados no esquema BLYP/6-311G(d,p).....	132
TABELA 42 – Cálculo do <i>gap</i> Kohn-Sham (KS) utilizando a equação (48), para fragmentos de poliacetileno otimizados no esquema BLYP/6-311G(d,p). <i>Gap</i> correto DFT obtido através da equação (41) e descontinuidade adiabática, para os mesmos fragmentos.....	135
TABELA 43 – Valores das energias totais (em Hartrees, E_H) obtidas nas otimizações dos fragmentos de poliacetileno estudados, neutros e aniônicos, utilizando o esquema BLYP/6-311G(d,p).....	137

TABELA 44 – Cálculo da descontinuidade vertical utilizando a nova proposta apresentada (equação 50), para fragmentos de poliacetileno otimizados no esquema BLYP/6-311G(d,p). A fim de se poder comparar os valores da descontinuidade vertical com a adiabática (apresentados na TABELA 42), os valores desta última são repetidos na penúltima coluna. Na última coluna estão os valores obtidos para o *gap* DFT vertical..... 139

RESUMO

É bem conhecido que os intervalos proibidos de energia (*gaps*) de sólidos semicondutores e isolantes calculados resolvendo-se a equação de Kohn-Sham (KS) com alguma aproximação ao funcional de troca e correlação (XC) da teoria do funcional da densidade (*density-functional theory*, DFT) são geralmente muito pequenos quando comparados com os valores de *gap* obtidos experimentalmente. Estes erros, que podem atingir 100%, indicam uma falha nos funcionais de troca e correlação aproximados usados na DFT. Em particular, encontrou-se que o potencial XC, obtido através da derivada do funcional de energia XC, apresenta uma descontinuidade (Δ_{xc}) quando um elétron extra é adicionado. Portanto, mesmo o *gap* KS exato não é idêntico ao *gap* verdadeiro, pois pode haver uma descontinuidade no funcional XC que tem de ser adicionado ao *gap* KS.

Este trabalho propõe uma nova abordagem matemática para o cálculo da descontinuidade do funcional XC e a correção do *gap*. Inicialmente, as consequências desta nova abordagem foram estudadas para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (do átomo de hidrogênio, H, ao átomo de criptônio, Kr), utilizando-se para isso os funcionais LDA, GGA e também funcionais híbridos, em combinação com diversos conjuntos de base. A partir da comparação entre valores da descontinuidade calculados teoricamente e resultados prévios da descontinuidade obtidos na literatura para os átomos de lítio (Li) e berílio (Be), foram escolhidos os melhores funcionais em combinação com as melhores bases. Num segundo passo, a nova metodologia para o cálculo da descontinuidade, com os melhores funcionais e bases eleitos, foi aplicada ao cálculo de fragmentos de poliacetileno.

ABSTRACT

It is well-known that the energy gaps of insulators and semiconductors calculated via the Kohn-Sham (KS) scheme with some approximation to the exchange-correlation (XC) functional of density-functional theory (DFT) are in general too small when compared to experimental gaps. These errors, which can be up to 100%, indicate a fault in the approximate exchange-correlation functionals currently available in DFT. Specifically, it was found that the XC potential, the functional derivative of the XC energy, shows a discontinuity (Δ_{xc}) when an electron is added. Therefore, the exact KS gap is not identical to true gap, since there can be a discontinuity in the XC functional which should be added to KS gap.

The present work proposes a new mathematical approach to the calculation of the discontinuity of the XC functional and the correction of the gap. In a first step, the consequences of this new approach were studied for the first 36 atoms of the periodic table (from Hydrogen, H, to Krypton, Kr), with the LDA and GGA functionals and also some hybrids, in combination with several kinds of basis set. From the comparison between calculated discontinuity values and previous results for the discontinuity reported in the literature for the Lithium (Li) and Beryllium (Be) atoms, the best functionals in combination with the best basis set were selected. In a second step, the new methodology with the best functionals/basis set was applied to the calculation of energy gaps of polyacetylene fragments.

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

“A morte do homem começa no instante em que ele desiste de aprender.”
(Albino Teixeira)

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a mecânica quântica os elétrons de um átomo se distribuem em níveis de energia bem definidos. Já para os sólidos, não se tem mais os níveis isolados de energia mas sim as bandas de energia, onde cada banda representa uma quantidade enorme de estados permitidos. A mais alta banda completamente preenchida com elétrons no material puro é chamada de “banda de valência” e a banda vazia ou parcialmente preenchida imediatamente acima da banda de valência é conhecida como “banda de condução”. Para substâncias isolantes ou semicondutoras, entre as bandas de valência e de condução há uma região de energia não acessível aos elétrons, a chamada região de energia proibida ou lacuna, conhecida pelo termo inglês *gap*, e aqui rotulada como Δ .

Sabe-se que os *gaps* de energia de semicondutores e isolantes, calculados com a aproximação LDA (*local density approximation*, aproximação da densidade local) ao funcional de troca e correlação da DFT (*density functional theory*, teoria do funcional da densidade) são subestimados por cerca de 40-50%, podendo chegar a 100% para alguns sistemas. Uma possível explicação para este resultado foi sugerida por dois trabalhos (ambos publicados na mesma edição da revista *Physical Review Letters* em 1983): um de autoria dos pesquisadores John P. Perdew e Mel Levy [1] e outro de autoria dos pesquisadores Lu J. Sham e Michael Schlüter [2], nos quais ambos atribuem o erro nos cálculos de *gap* à descontinuidade Δ_{xc} do potencial de

troca e correlação, ao mudar o número de partículas ($V_{xc}^{N-\delta} \neq V_{xc}^{N+\delta}$, onde N é o número de partículas, e δ é a variação infinitesimal deste).

É importante lembrar que a DFT seria uma teoria exata não fossem as aproximações que devem ser feitas ao potencial de troca e correlação, uma vez que o mesmo não possui uma expressão analítica conhecida. Ainda, deve ser ressaltado que todas as aproximações comuns disponíveis para o funcional de troca e correlação, como a LDA e GGA (*generalized gradient approximation*, aproximação generalizada em termos de gradientes) são contínuas e, portanto, não podem exibir o correto comportamento descontínuo do potencial de troca e correlação. Assim, a diferença entre o *gap* fornecido pela LDA, Δ^{LDA} , e o *gap* verdadeiro (ou seja, o *gap* correto), Δ , é em parte devida à descontinuidade do potencial de troca e correlação.

$$\Delta^{LDA} = \Delta_{KS}^{LDA} + \Delta_{xc}^{LDA} = \Delta_{KS}^{LDA} + 0 \neq \Delta \quad (1)$$

Esta equação será deduzida na seção 2.6, de duas formas diferentes. Uma é padrão, e segue as referências [1,2], a outra é menos conhecida, e será investigada mais detalhadamente nesta tese.

Uma das questões que podem surgir da equação (1) é se o erro no *gap* Δ^{LDA} é dominado pela falta da descontinuidade, $\Delta_{xc}^{LDA} = 0$, ou pela diferença $\Delta_{KS}^{LDA} - \Delta_{KS}^{exato}$. Pouco tempo depois da publicação dos trabalhos das referências [1] e [2], outros trabalhos [3-5] mostraram que a descontinuidade é a principal fonte de erro no cálculo de *gaps* de semicondutores e isolantes obtidos com DFT, mesmo quando são utilizados potenciais de troca e correlação muito próximos do exato.

Dessa forma, uma possível saída para que os *gaps* de energia possam enfim ser bem estimados através da DFT é a de que se consiga obter expressões para

calcular a descontinuidade Δ_{xc} , a qual deve ser adicionada ao *gap* monoelétrônico Δ_{KS} obtido com aproximações existentes para o potencial de troca e correlação. Nesta linha de raciocínio, o presente trabalho propõe uma metodologia simples para se estimar a descontinuidade. A vantagem neste caso de se corrigir um potencial de troca e correlação aproximado (LDA, GGA) adicionando-se a descontinuidade é a de que não seria necessário o desenvolvimento de potenciais de troca e correlação especiais, descontínuos. Apenas como exemplo, a metodologia simples apresentada aqui estima, para o átomo de lítio, um *gap* de 4.477 eV, o que significa um erro de 6.213% em relação ao seu *gap* experimental (obtido como a diferença entre potencial de ionização e afinidade eletrônica), enquanto o *gap* fornecido pela LDA, Δ^{LDA} , erra em 77.940%.

Com base no que foi dito até aqui, no próximo capítulo (Capítulo 2) será feita uma breve explanação a respeito da estrutura de bandas de sólidos condutores, isolantes e semicondutores, onde também serão definidos alguns conceitos moleculares (HOMO e LUMO, por exemplo) os quais serão explorados ao longo deste trabalho especialmente para o cálculo da descontinuidade aqui proposto. As conseqüências da nova metodologia proposta para a descontinuidade serão investigadas para sistemas atômicos (finitos e localizados) e para sistemas semicondutores representados neste trabalho por fragmentos de poliacetileno (sistemas deslocalizados). Assim, o Capítulo 2 também apresenta uma breve descrição destes sistemas semicondutores.

O Capítulo 2 apresenta ainda uma introdução, em linhas gerais, à teoria do funcional da densidade (DFT) e ao esquema de Kohn-Sham. Em seguida, é dada uma atenção especial ao potencial de troca e correlação do formalismo de Kohn-Sham, assim como aos problemas e conseqüências apresentados por aproximações comuns

feitas ao mesmo (LDA, GGA), como por exemplo os erros da auto-interação e o conseqüente decaimento assintótico errôneo. Depois de feita uma introdução a estes conceitos importantes, o Capítulo 2 apresenta enfim o desenvolvimento da equação para a descontinuidade utilizada aqui.

Antes da aplicação desta equação a sistemas atômicos (de hidrogênio a criptônio) e a fragmentos de poliacetileno, foi feita uma triagem para a escolha de melhores funcionais e conjuntos de funções de base a serem utilizados. Esta triagem é feita porque neste trabalho não será desenvolvido um novo esquema de cálculo para o potencial de troca e correlação, mas em vez disso serão utilizadas aproximações comuns ao mesmo – como LDA, GGA e híbridos – disponíveis no programa computacional Gaussian 98. Portanto, como há vários funcionais e conjuntos de base implementados neste programa, é necessário que se escolha o(s) melhor(es) esquema(s) de cálculo(s) (funcional e base) a serem aplicados. A triagem é baseada nos valores da descontinuidade reportados na literatura para os átomos de lítio e berílio, valores estes obtidos por cálculos bastante apurados e custosos, os quais envolveram o desenvolvimento e utilização de um potencial de troca e correlação quase exato. No Capítulo 3 são feitos alguns comentários sobre os funcionais de troca e correlação disponíveis no programa Gaussian 98, assim como também é feita uma abordagem mais detalhada da metodologia utilizada para os cálculos computacionais.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados da triagem feita em comparação aos valores da descontinuidade reportados para os átomos de lítio e berílio, assim como a aplicação do(s) melhor(es) funcional(funcionais) e conjunto(s) de funções de base selecionados para os demais átomos do intervalo de hidrogênio (H) a criptônio (Kr), e para os fragmentos de poliacetileno. O Capítulo 4 mostra ainda comparações

da curva da descontinuidade obtidas para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica (H a Kr) com propriedades químicas e físicas (afinidade eletrônica, potencial de ionização, eletronegatividade e dureza). Foram exploradas também, para os átomos parametrizados entre H e Kr, as conseqüências da utilização de um conjunto de base extenso (aug-cc-pV5Z) para o cálculo da descontinuidade; ainda para sistemas atômicos, são feitas comparações entre o *gap* da DFT corrigido (adicionado da descontinuidade) com o *gap* experimental. Por último, o Capítulo 4 mostra os resultados da aplicação da equação da descontinuidade para fragmentos de poliacetileno, os quais foram construídos de 3 em 3 monômeros, iniciando em 3 e terminando em 30.

Capítulo 2
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

*“Como faço uma escultura? Simplesmente retiro do bloco de mármore tudo que não é necessário.”
(Michelangelo)*

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Bandas de energia

De acordo com a mecânica quântica, os elétrons de um átomo não podem possuir um valor qualquer de energia, mas apenas alguns determinados pelos números quânticos. Portanto, os níveis de energia disponíveis para os elétrons num átomo solitário isolado são bem definidos. No caso de uma molécula ou um cristal, onde se tem um número grande de núcleos próximos e uma certa quantidade de elétrons “derramados” sobre eles, a situação é diferente. Os elétrons próximos a qualquer um dos núcleos “vêm” em torno deles outros centros de potenciais atrativos gerados por outros núcleos, e a única circunstância que impede sua procura imediata de outros centros atrativos é a presença de barreiras finitas de potencial. No entanto, os elétrons podem tunelar através das barreiras de potencial. Um elétron num centro pode deixá-lo e aparecer num outro centro próximo. Assim, nenhum evento, num núcleo, deixa de ser afetado pelos eventos que ocorrem em outros núcleos e a idéia de níveis de energia de *átomos solitários* deve ser substituída pela consideração de níveis de energia do *cristal ou de uma molécula como um todo*. Uma vez admitido que o tunelamento pode ocorrer e que o elétron pode vagar através da estrutura, não se pode mais considerar que os níveis de energia são simplesmente aqueles de um átomo solitário. Em vez disso, os níveis anteriormente bem definidos

serão substituídos por uma faixa ampla de níveis de energia bem próximos uns dos outros, as *bandas de energia* (FIGURA 1) [6].

O perfil das bandas de energia depende das distâncias interatômicas e da natureza da ligação química. Cada banda representa uma enorme quantidade (da ordem do número de átomos do material) de estados permitidos. Entre estas bandas de energia permitidas existe uma região de energia não acessível aos elétrons, chamada região de energia proibida ou lacuna, também conhecida pelo termo inglês *gap*. Os elétrons nunca são encontrados nesta faixa ¹ [7, 8]. No material puro, a banda mais alta completamente preenchida com elétrons é chamada “banda de valência” e a banda vazia ou parcialmente preenchida imediatamente acima da banda de valência é conhecida como “banda de condução”. O estado mais alto ocupado (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) pode ser o último da banda de valência, ou cair na banda de condução. No primeiro caso há um *gap* entre o HOMO e o estado mais baixo não-ocupado (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), e o sistema é isolante ou semicondutor. No segundo caso não há *gap* entre o HOMO e o LUMO e o sistema é metálico. Nessa situação a energia do HOMO é também conhecida como “energia de Fermi”, ou – a temperaturas elevadas – o “potencial químico”.

¹ Há mais bandas abaixo da banda de valência, mas elas não são importantes para nossos fins e não serão discutidas aqui [7].

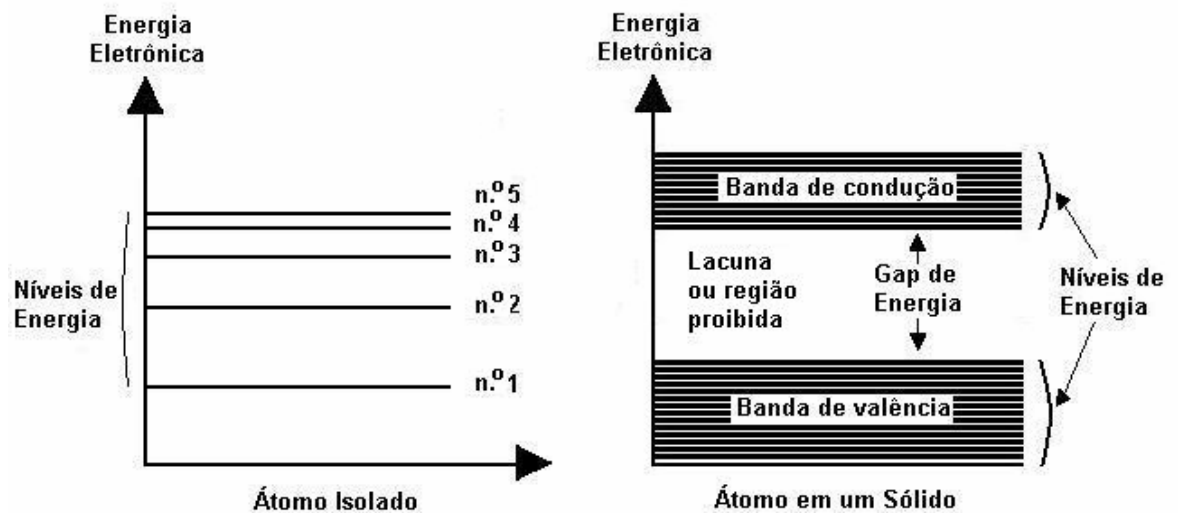


FIGURA 1 – Níveis de energia para átomos isolados (à esquerda) e estrutura esquemática de bandas para átomos em um sólido (à direita).

Na banda de condução os elétrons são facilmente deslocados pela aplicação de campos elétricos externos. Materiais que possuem um grande número de elétrons na banda de condução agem como bons condutores de eletricidade [7, 8].

A banda de valência é composta por uma série de níveis de energia contendo elétrons de valência. Elétrons nesta banda são mais bem ligados ao átomo individual que os elétrons na banda de condução. No entanto, os elétrons na banda de valência podem ainda ser movidos para a banda de condução com a aplicação de energia, como energia térmica, fontes de luz, entre outros [7, 8].

Assim, o conceito de bandas de energia é particularmente importante para classificar materiais em condutores, semicondutores e isolantes. Tudo que é necessário para mover um elétron da banda de valência para a banda de condução, de modo que este material possa conduzir corrente elétrica, é energia suficiente para carregar o elétron através da região proibida (*gap*). A largura do *gap* ou a separação entre as bandas de condução e de valência determina se uma substância é um isolante, semicondutor ou condutor (FIGURA 2) [7, 8].

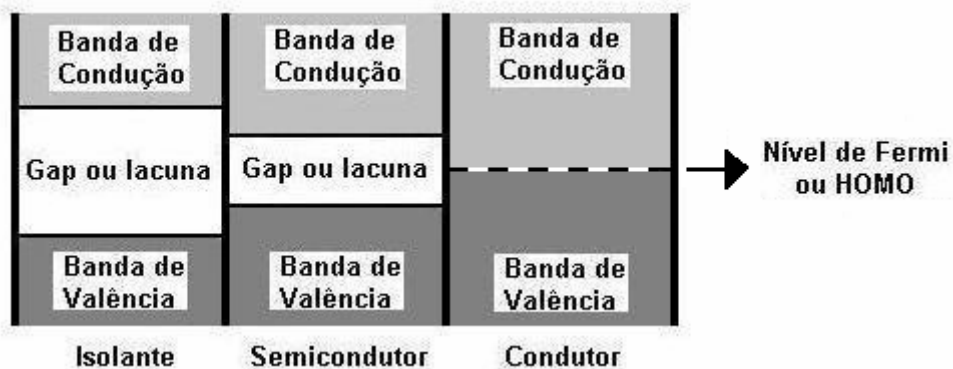


FIGURA 2 – Representação da estrutura de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

2.2 Os polímeros semicondutores

Polímeros são moléculas longas cuja estrutura é resultado de processo químico de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas chamadas monômeros. Os polímeros, ou plásticos, são conhecidos por serem isolantes elétricos [7]. Porém os pesquisadores Alan Heeger, da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, Alan MacDiarmid, da Universidade da Pensilvânia (ambas nos Estados Unidos) e Hideki Shirakawa, da Universidade de Tsukuba (Japão) descobriram que certos plásticos, após algumas modificações, pode conduzir eletricidade ² [9]. Para se tornar um condutor, um polímero precisa “imitar” um metal, ou seja, ter elétrons livres. Uma condição favorável para isso é que ele possua ligações duplas conjugadas - aquelas em que ligações de carbono simples e duplas se alternam [7]. Esse é o caso do acetileno (tipo de polímero estudado neste trabalho) representado na FIGURA 3.

² Estes pesquisadores ganharam o prêmio Nobel em 2000 por descobrirem que um polímero poliacetileno, até então um isolante, poderia conduzir eletricidade.

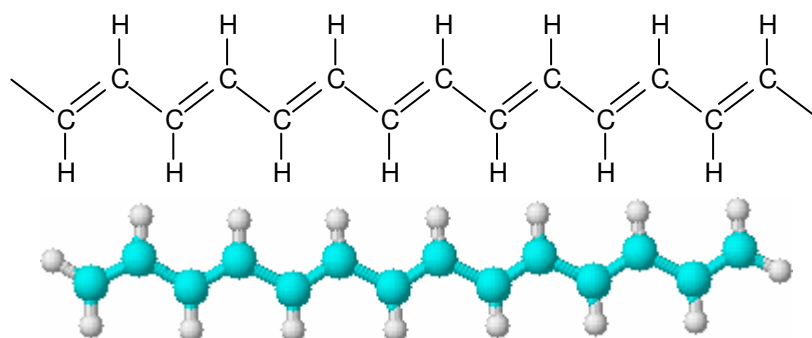


FIGURA 3 – Representação esquemática do trans-poliacetileno.

A ligação dupla conjugada, no entanto, não basta para criar a condutividade. O polímero precisa ainda ser “dopado”, ou seja, ganhar ou perder elétrons por meio de reações de oxidação ou redução. Se um campo elétrico é aplicado, os elétrons livres passam a se mover rapidamente ao longo da cadeia molecular, criando a condutividade [9].

Dessas moléculas conjugadas, excluindo-se os elétrons mais internos que não participam das ligações (elétrons do caroço), pode-se distinguir os chamados elétrons ρ dos elétrons π [7, 10, 11]. No caso do poliacetileno, as ligações ρ , unindo um átomo de carbono (C) com outros dois átomos de C adjacentes e um de hidrogênio (H), são formadas pela combinação linear dos três orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ de cada átomo de C. Estas são as chamadas ligações hibridizadas sp^2 , pois apresentam uma simetria axial em relação ao eixo que passa pelos átomos adjacentes ligantes. Já a ligação π é formada pela superposição lateral dos orbitais atômicos $2p_z$ perpendiculares ao plano da molécula [7, 10, 11]. O orbital p_z de cada átomo de C, dispondo apenas de um elétron por átomo de C, se superpõe aos orbitais p_z dos átomos de C adjacentes, formando os orbitais moleculares de simetria π [7, 10, 11].

Enquanto os elétrons dos orbitais ρ são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e são localizados entre os dois núcleos adjacentes, os elétrons π tendem a formar ligações fracas e não localizadas; portanto, podem se mover ao longo do segmento conjugado da molécula ³. Sendo assim, uma nuvem eletrônica correspondente se distribui perpendicularmente ao plano dos átomos de C consecutivos, permitindo uma mobilidade de carga, de modo que a mesma não pode ser identificada como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos [7, 12-14].

A descrição da estrutura eletrônica de moléculas conjugadas e polímeros em termos dos orbitais moleculares ρ e π data de várias décadas [15]. Mesmo o *trans*-poliacetileno, o polímero conjugado mais simples e que foi utilizado no presente trabalho, só veio a ter sua estrutura eletrônica entendida na década de 1950, em meio a acirrada controvérsia teórica por mais de 20 anos, com o surgimento do teorema Peierls [16]. Em poliacetileno, cada grupo CH contribui com um elétron π , resultando em uma banda π semi-preenchida, e por conseguinte, um material com caráter metálico. Tal caráter resultante de uma conformação com igual espaçamento entre os grupos CH, é instável como mostra Peierls [7, 16]. A dimerização (ou conjugação), e conseqüente quebra de simetria, faz abrir um *gap* no HOMO (nível de Fermi) convertendo o material de caráter metálico em semicondutor, como é observado experimentalmente [7, 16].

Quando uma cadeia conjugada contém um número finito de átomos de carbono, os elétrons no estado fundamental estão emparelhados nos orbitais moleculares de energia mais baixa, existindo deste modo um orbital molecular mais alto ocupado – HOMO – no topo da banda de valência (BV). A condução elétrica

³ O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado “*n*” é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula.

exige a excitação de um elétron do HOMO para o orbital de mais baixa energia não ocupado – LUMO – no fundo da banda de condução (BC). A banda de valência (estados ligados π) por sua vez, está separada dos estados superiores desocupados (banda de condução formada por estados antiligantes ou banda π^*) por uma lacuna de energia da ordem de 1 a 5 eV, o que confere um caráter semicondutor ao polímero [7, 8].

Portanto, pode-se explicar a condução em polímeros por analogia aos semicondutores inorgânicos através do modelo de bandas. Sendo assim, polímeros são materiais com bandas de valência e de condução separados por uma faixa proibida de energia (*gap*) de valor da ordem de 1 a 5 eV, sendo que à temperatura de 0 K, todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os estados da banda de condução estão desocupados. À medida que a temperatura aumenta ou ao se irradiar esse semicondutor com luz, os elétrons vão adquirindo energia. Quando a energia for suficiente para ultrapassar aquela região proibida, ou seja, quando a energia fornecida for maior que o *gap*, os elétrons passam da banda de valência para a banda de condução. Tal material terá então uma baixa condutividade elétrica em temperaturas normais de operação (temperatura ambiente), de valor intermediário entre as condutividades de isolantes e de condutores [7, 8].

A lacuna de energia desses semicondutores orgânicos com alta conjugação é determinada pela estrutura da molécula que forma a unidade monomérica do polímero e pelo tamanho de conjugação (ou repetição desta unidade monomérica). Assim, podem-se processar alterações na molécula, como adição de grupos laterais. Essa lacuna (*gap*) é, atualmente, apenas obtida corretamente de forma experimental. Portanto, seria de grande utilidade que métodos de cálculos teóricos conseguissem “prever” o valor do *gap* dos polímeros semicondutores e de suas substituições

estruturais antes de serem sintetizados, conseguindo-se desta maneira determinar de antemão, por exemplo, se uma estrutura polimérica será ou não um bom semicondutor. A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT), apresentada brevemente a seguir, é um método teórico bastante utilizado para cálculos em sólidos e moléculas, porém não estima bem o *gap* de isolantes e semicondutores [1, 17, 18]. Quando o *gap* é calculado com a aproximação da densidade local da DFT (*Local Density Approximation*, LDA), ou outra aproximação comum, o resultado encontrado é menor do que o experimental da ordem de 40 – 100% [1, 3, 17, 18]. Portanto, o *gap* correto dos semicondutores e isolantes seria igual ao *gap* calculado pela DFT somado a mais uma certa quantidade (ou um erro). O que se pretende com este trabalho é fornecer uma nova abordagem ao problema do cálculo do *gap* pela DFT, com a finalidade de se obter, no futuro, melhores estimativas para o *gap*.

2.3 A Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT) é um método *ab initio* originalmente desenvolvido para sólidos e se constitui num método poderoso para calcular a energia do estado fundamental total e a densidade eletrônica de um sistema de elétrons interagentes, uma vez que todo o método está baseado em funcionais da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ para descrever um sistema, ao invés da função de onda da forma $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$. A DFT tem ainda a vantagem de que a energia de correlação pode ser incluída de forma direta nos cálculos [19-21].

Em mecânica quântica, toda informação que se pode ter acerca de um sistema está contida na função de onda, Ψ , a qual pode ser calculada, para sistemas não-

relativísticos ⁴, monoelétrônicos e movendo-se sob o efeito de um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, através da equação de Schrödinger ⁵ [19, 20]:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Se há N elétrons (ou seja, quando se tem um problema de muitos corpos), a equação de Schrödinger para se calcular Ψ é expressa da seguinte maneira:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v_{ext}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3)$$

onde $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ é a interação elétron-elétron. Para um sistema coulombiano, tem-se [19, 20]:

$$\hat{U}_{ee} = \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4)$$

Note que este é o mesmo operador para qualquer sistema de partículas interagentes via interação coulombiana, assim como o operador de energia cinética ⁶

$$\hat{T}_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (5)$$

⁴ Para sistemas relativísticos, utiliza-se a equação de Dirac [19].

⁵ A aproximação de Born-Oppenheimer está sendo considerada.

⁶ Neste texto, o subscrito “e” da equação (4) refere-se a elétrons.

é o mesmo para qualquer sistema não-relativístico (por isso, estes dois operadores são ditos universais). Portanto, se o sistema é um átomo, uma molécula ou um sólido, ele dependerá somente do potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ (por ser dependente do sistema, o potencial externo é dito não-universal). Para um átomo, por exemplo, a energia potencial total é a soma da energia potencial de cada elétron:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\sum_i \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \quad (6)$$

onde Ze é a carga nuclear ($e > 0$) e \mathbf{R} a posição nuclear. Para uma molécula ou um sólido, tem-se

$$\hat{V}_{ext} = \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (6)$$

onde a soma em k estende-se sobre todos os núcleos do sistema, cada um com carga $Z_k e$ e posição \mathbf{R}_k . É somente o arranjo espacial de \mathbf{R}_k (juntamente com as correspondentes condições de contorno) que distinguem, fundamentalmente, uma molécula de um sólido. Similarmente, é somente através do termo \hat{U}_{ee} que a equação (2) para um sistema de uma partícula, essencialmente simples, difere da equação (3) para muitos corpos, extremamente complexa. Estas propriedades são embutidas na DFT de uma maneira muito direta. A usual abordagem mecânico-quântica para a equação de Schrödinger (ES) pode ser sumarizada pela seguinte seqüência:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \xrightarrow{ES} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \text{observáveis}, \quad (8)$$

isto é, especifica-se o sistema escolhendo o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ o qual é inserido na equação de Schrödinger (ES), resolve-se em seguida esta equação para a função de onda Ψ e então se calcula o valor esperado dos observáveis com esta função de onda. Um entre os observáveis que são calculados deste modo é a densidade de carga ou densidade de partículas [19]:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \int d^3\mathbf{r}_3 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (9)$$

A DFT propõe, a princípio, que se consiga Ψ através do cálculo da densidade, e não o contrário. Assim, formalmente, a DFT fornece uma alternativa versátil de resolver a equação (3) de Schrödinger [21]. A partir da equação de Schrödinger para muitos corpos (equação 3), é fácil ver que a função de onda Ψ do estado fundamental para muitos corpos é um funcional do potencial externo (equação 7). A DFT também reconhece explicitamente que sistemas coulombianos não relativísticos diferem somente pelos seus potenciais externos $v_{ext}(\mathbf{r})$ e fornece por fim uma prescrição para lidar com os operadores universais \hat{T}_e e \hat{U}_{ee} . A isto se soma o fato de que a DFT fornece um meio para mapear o problema de muitos corpos, na presença da interação \hat{U}_{ee} , a um problema efetivo de uma partícula, sem interação \hat{U}_{ee} . Tudo isto é feito promovendo a densidade da partícula $n(\mathbf{r})$ de apenas um entre os muitos observáveis para a qualidade de variável-chave, na qual o cálculo de todos os outros observáveis pode ser baseado. Como resultado, toda propriedade eletrônica

do sistema é um funcional de $n(\mathbf{r})$. Assim, a DFT pode ser sumarizada através da seguinte seqüência:

$$n(\mathbf{r}) \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Rightarrow v_{ext}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

isto é, o conhecimento de $n(\mathbf{r})$ implica no conhecimento da função de onda e do potencial, e ainda, dos demais observáveis [19-21]. O resultado é o surpreendente sucesso da DFT para descrever propriedades elétricas, estruturais e magnéticas dos materiais. Em relação aos métodos Hartree-Fock (HF) e pós Hartree-Fock, o uso da DFT proporciona economia de recursos computacionais. Em relação aos métodos semi-empíricos a vantagem é que o Hamiltoniano em DFT é bem definido, não sendo necessárias aproximações empíricas [19, 20].

A equação (10) mostra que o conhecimento de $n(\mathbf{r})$ implica no conhecimento da função de onda e do potencial externo e portanto de todas as demais propriedades do sistema (primeiro Teorema de Hohenberg e Kohn, HK), incluindo a energia cinética dos elétrons interagentes T_e e a energia de interação entre os elétrons U_{ee} , de forma que a energia total do estado fundamental é um funcional da densidade que envolve os seguintes componentes [19, 20]:

$$E[n] = T_e[n] + V_{ext}[n] + U_{ee}[n]. \quad (11)$$

No segundo Teorema, Hohenberg e Kohn aplicam o método variacional de forma similar ao que já era feito no método Hartree-Fock. Neste último método, o princípio variacional [22, 23] é aplicado à equação de Schrödinger (equação 3) para se encontrar a energia mínima do sistema, procedendo-se à minimização de

$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$, no espaço de determinantes normalizados de Slater Φ , sujeitos à restrição $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$, isto é:

$$\delta \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 0. \quad (12)$$

Na DFT, de maneira similar à equação (12), busca-se um funcional da densidade. Em vez da derivação original proposta por Hohenberg, Kohn e Sham baseada na "redução ao absurdo" [21, 24, 25], será seguido aqui a aproximação da busca restrita (*constrained search*) proposta por Levy [25, 26], a qual é em alguns aspectos mais simples e mais abrangente [25].

Indo além do método Hartree-Fock a energia do estado fundamental pode ser encontrada por minimizar $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ sobre todas as funções de onda N -eletrônicas antissimétricas normalizadas [25]:

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (13)$$

A minimização da equação acima (equação 13) será separada em dois passos. Primeiro serão consideradas todas as funções de onda Ψ as quais produzem uma dada densidade $n(\mathbf{r})$, e minimizadas sobre todas as funções de onda:

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3 r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (14)$$

onde foi explorado o fato de que todas as funções de onda que produzem a mesma $n(\mathbf{r})$ também produzem o mesmo $\langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle$. Então se define o funcional universal

$$F_{HK}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi_n^{\min} | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \Psi_n^{\min} \rangle, \quad (15)$$

onde Ψ_n^{\min} é aquela função de onda que produzirá o mínimo para uma dada densidade n . Finalmente, tem-se a minimização sobre todas as densidades $n(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} E &= \min_n E_v[n] \\ &= \min_n \left\{ F_{HK}[n] + \int d^3 r v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

onde $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ é mantido fixo durante a minimização. A densidade encontrada é então a densidade do estado fundamental [25].

A restrição de fixar N pode ser tratada formalmente através da introdução de um multiplicador de Lagrange μ :

$$\delta \left\{ F_{HK}[n] + \int d^3 r v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - \mu \int d^3 r n(\mathbf{r}) \right\} = 0 \quad (17)$$

o qual é equivalente à equação de Euler [25]

$$\frac{\delta F_{HK}}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (18)$$

O potencial químico μ é escolhido tal que a equação (19) seja satisfeita [25]:

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N. \quad (19)$$

O funcional $F_{HK}[n]$ é definido via equação (15) para todas as densidades $n(\mathbf{r})$ as quais são " N -representáveis", isto é, são provenientes de uma função de onda N -eletrônica e antissimétrica [25].

A derivada funcional $\delta F_{HK}/\delta n(\mathbf{r})$ é definida via equação (18) para todas as densidades as quais são " v -representáveis", isto é, são provenientes de funções de onda N -eletrônicas e antissimétricas do estado fundamental, para alguma escolha de potencial externo [25].

2.4 As equações de Kohn-Sham

De acordo com equação (11) o funcional da energia em função da densidade é escrito como a soma de três funcionais: energia cinética interagente, energia potencial de atração elétron-núcleo, e energia de interação elétron-elétron. No entanto, Hohenberg-Kohn não mostram como se calcula este funcional, principalmente devido aos termos da energia cinética e ao de interação ⁷. Por outro lado, a energia cinética é facilmente calculada a partir da função de onda. Por esta razão, Kohn e Sham (1965) [24] propuseram um engenhoso método para relacionar a aproximação da função de onda e da densidade.

⁷ Funcionais da densidade confiáveis para energia cinética não são conhecidos; as expressões atuais, mesmo aquelas melhoradas a partir da teoria de Thomas-Fermi, são muito cruas e muito insatisfatórias para átomos e moléculas em particular [20].

Para o desenvolvimento do método, Kohn e Sham consideraram um sistema não-interagente, de forma que o termo de interação eletrônica \hat{U}_{ee} do hamiltoniano

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i^N \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v_{ext}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{U}_{ee}\end{aligned}\quad (20)$$

desaparece e $F_{HK}[n]$ da equação (15) se reduz ao termo $T_s[n]$ [25]⁸:

$$T_s[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = \langle \Phi_n^{min} | \hat{T} | \Phi_n^{min} \rangle. \quad (21)$$

Assim, a partir da equação para um sistema interagente (equação 11),

$$E[n] = T_e[n] + V_{ext}[n] + U_{ee}[n],$$

a qual pode ser reescrita como: (22)

$$E[n] = F[n] + V_{ext}[n],$$

Kohn e Sham definem, para um sistema não-interagente, um funcional de troca e correlação particionando a energia total nas seguintes partes:

⁸ O subscrito “s” é utilizado para indicar um sistema não-interagente.

$$E[n] = T_s[n] + \int d^3r [V_{ext}(\mathbf{r}) + U_H(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (23)$$

sendo que o funcional $F[n]$ passa a ser escrito como [25]:

$$F_{KS}[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (24)$$

Nas equações (23) e (24), $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema que tem a mesma densidade n do sistema real, mas no qual não há interações elétron-elétron⁹, e o termo $U_H[n]$ da equação (23) é o termo clássico de Coulomb de interação entre os elétrons [19, 20, 25], também chamado de termo Hartree:

$$U_H(\mathbf{r}) = q^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (25)$$

Este termo inclui uma auto-interação, desde que a correspondente energia é

$$E_H[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (26)$$

a qual representa a interação da densidade n com ela própria. Na equação (23), $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial externo devido aos núcleos (equações 6 e 7), e o último funcional, o funcional da energia de troca e correlação, $E_{xc}[n]$ inclui todas as contribuições de energia que não foram levadas em conta nos termos anteriores, isto é:

⁹ Este sistema é frequentemente chamado de sistema não-interagente, no entanto, não deve ser esquecido que este termo diz respeito aos elétrons, uma vez que ainda estão presentes no sistema as interações elétron-núcleo [20].

- * a troca eletrônica E_x , e
- * a correlação eletrônica E_c não levada em conta no termo Hartree, adicionada de uma parte correspondente à uma porção da energia cinética a qual é necessária para corrigir $T_s[n]$ para que se obtenha a energia cinética do sistema real $T_e[n]$, ou seja:

$$T_e[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (27)$$

onde o subscrito “s” representa partícula não-interagente e o subscrito “c”, correlação [25].

Como se pode notar, todas os problemas difíceis de lidar na teoria de muitos corpos foram agrupados dentro do funcional de troca e correlação [25]. No entanto, nenhuma expressão analítica exata é conhecida para este funcional [20]. Assim sendo, para cálculos práticos, aproximações precisam ser feitas a este funcional, sendo que algumas comumente utilizadas lançam mão de parâmetros semi-empíricos [20].

O próximo passo no formalismo de Kohn-Sham é a minimização do funcional da energia apresentado na equação (23). O funcional $T_s[n]$ não é conhecido exatamente como um funcional de n , mas é facilmente expresso em termos de orbitais monoelétrônicos $\varphi_i(\mathbf{r})$ de um sistema não-interagente com densidade n como:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (28)$$

uma vez que para partículas não-interagentes a energia cinética total é apenas a soma das energias cinéticas individuais. Desde que todos os orbitais $\varphi_i(\mathbf{r})$ são funcionais de n , a expressão (28) para T_s é um funcional explícito dos orbitais mas um funcional implícito da densidade, $T_s[n] = T_s[\{\varphi_i[n]\}]$, onde a notação indica que T_s depende de um conjunto completo de orbitais $\varphi_i(\mathbf{r})$, cada um sendo um funcional de n [19].

Se houvesse uma expressão apurada para T_s diretamente em termos de n , poder-se-ia dispensar o uso dos orbitais e aplicar o princípio variacional resolvendo-se a equação de Euler (equação 18) diretamente para $n(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu, \quad (29)$$

para algum potencial externo \hat{V}_s [25].

Em outras palavras, uma vez que T_s é escrita como uma função orbital não se pode minimizar diretamente a equação (30) com respeito a n [19, 25]:

$$E[n] = T_e[n] + U_{ee}[n] + V_{ext}[n] = T_s[\{\varphi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n]. \quad (30)$$

Assim, emprega-se um esquema desenvolvido por Kohn-Sham para que se faça a minimização de forma indireta. Este esquema começa por se escrever a minimização como [19]:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Considerando agora o sistema de partículas não-interagentes movendo-se em um potencial $v_s(\mathbf{r})$, a condição de minimização é simplesmente:

$$0 = \frac{\delta E_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}), \quad (32)$$

uma vez que não há termos Hartree e de troca e correlação na ausência de interações. A densidade encontrada ao se resolver esta equação de Euler é $n_s(\mathbf{r})$. Comparando a equação (32) com a (31), encontra-se que ambas as equações têm a mesma solução $n_s(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r})$, se $v_s(\mathbf{r})$ for escolhido como [19]:

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}). \quad (33)$$

Conseqüentemente, calcula-se a densidade de um sistema interagente (de muitos corpos) em um potencial $v_{ext}(\mathbf{r})$, descrito por uma equação de Schrödinger de muitos corpos (equação 3), por se resolver as equações de um sistema não-interagente em um potencial $v_s(\mathbf{r})$ [19]. No entanto, é um erro pensar que o método de Kohn-Sham descreve elétrons não-interagentes movendo-se em um potencial dado pelo núcleo (v_{ext}). Na verdade eles se movem em um potencial efetivo, o $v_s(\mathbf{r})$, o qual nas equações de Kohn-Sham tem o papel de potencial externo mas inclui a interação eletrônica de um modo efetivo. Observando-se o potencial efetivo nota-se que a interação elétron-elétron é trocada por uma interação de efeito médio a qual procura imitar a interação eletrônica verdadeira [20].

Assim, a equação de Schrödinger para este sistema auxiliar,

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (34)$$

produz orbitais que reproduzem a densidade $n(\mathbf{r})$ do sistema original (estes orbitais são os mesmos já utilizados na equação 28),

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (35)$$

onde f_i é o número de ocupação do i -ésimo orbital. As equações (33-35) são as equações de Kohn-Sham. A equação (34) é muito similar à equação monoelétrica resultante do método de Hartree-Fock [19]:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v^{HF}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (36)$$

onde

$$v_s^{HF}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + q^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_j^{ocup.} \int d^3 r' \varphi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}') \quad (37)$$

com a diferença de que a equação (34) é muito mais simples. O operador de Fock na equação (36) contém um potencial o qual é não-local, ou seja, é diferente para cada

elétron. Já o operador de Kohn-Sham depende somente de \mathbf{r} , e não do índice do elétron, sendo portanto o mesmo para todos os elétrons [20].

A aproximação de Kohn-Sham deve grande parte de seu sucesso ao fato que não trabalha exclusivamente em termos da densidade de carga, mas traz de volta ao jogo as funções de onda monoelétrônicas. Como consequência, a DFT no esquema de KS parece uma teoria de partículas não-interagentes, embora efeitos de muitos corpos são ainda incluídos através do funcional de troca e correlação [19].

Uma vez que v_H e v_{xc} dependem de n , a qual depende de $\varphi_i(\mathbf{r})$, o qual por sua vez depende de v_s , o modo comum utilizado para resolver este problema é através do método auto-consistente (*self-consistency cycle*). O ponto inicial deste método consiste em se “chutar” $n(\mathbf{r})$, calcular o potencial v_s correspondente, e então resolver a equação diferencial (34) para φ_i . A partir desses resultados calcula-se uma nova densidade, utilizando a equação (35), e o ciclo se inicia novamente, até que a convergência seja atingida [19].

Uma vez obtida a densidade utilizando-se os orbitais de Kohn-Sham na equação (35), ela pode ser utilizada para obter a energia eletrônica total do sistema a partir da equação (23), na qual a energia cinética $T_s[n]$ é calculada a partir dos orbitais de KS, em vez da densidade.

Na prática, no entanto, a energia é calculada de uma forma mais conveniente, utilizando a densidade $n(\mathbf{r})$ da solução do método SCF e as energias orbitais ε_i como:

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} - \int d^3 r v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (38)$$

2.5 – O potencial de troca e correlação

Na seção anterior foi introduzido o formalismo de Kohn-Sham o qual permite um tratamento exato para a maioria das contribuições da energia eletrônica de um sistema atômico ou molecular, incluindo a maior fração da energia cinética. Todas as partes restantes, desconhecidas, são destinadas ao funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$. Essas partes incluem a porção não-clássica da interação elétron-elétron com a correção para a auto-interação e a componente da energia cinética não tratada pelo sistema de referência não-interagente. Uma vez que não são conhecidas expressões exatas para o funcional $E_{xc}[n]$, todo o esforço de se aplicar o esquema de Kohn-Sham (KS) como uma ferramenta para se obter o domínio da equação de Schrödinger faz sentido somente se aproximações explícitas a este funcional são disponíveis. A qualidade do funcional da densidade depende somente da precisão da aproximação escolhida para o funcional da energia de troca e correlação, $E_{xc}[n]$, ou para o potencial de troca e correlação $v_{xc}([n], \mathbf{r})$, o qual é a derivada de $E_{xc}[n]$ [20, 27].

Portanto, a questão de se encontrar melhores e melhores aproximações para a troca e correlação é um dos pontos centrais da DFT [20] e como resultado, uma coleção de funcionais foram gerados e aplicados [19-21]. Dentro destas aproximações, estão as aproximações da densidade local (*local-density approximation* – LDA), a aproximação generalizada do gradiente (*generalized gradient approximation* – GGA) e os funcionais híbridos, os quais incorporam uma parte do termo Fock para a componente da energia de troca¹⁰ [20, 39].

¹⁰ Alguns nomes para estes funcionais podem ser citados aqui de forma geral, tais como os funcionais de correlação LYP (de Lee, Yang e Parr) [28, 29], P86 [30], PW91 (de Perdew e Wang) [31, 32, 33, 34, 35], ou ainda os funcionais de troca B (de Becke) [36], e S (de Slater) [21, 24., 37]; entre os híbridos pode-se citar o B3 (constituído com 3 parâmetros de Becke) [38]. No capítulo 3 serão apresentados alguns outros mais.

Há, no entanto, alguns problemas graves com os funcionais aproximados, problemas estes que podem ser verificados por resultados inadequados fornecidos por eles, como por exemplo para as energias de dissociação, sistemas de transferência de carga, conjugação π estendida, potenciais de ionização e *gaps* de semicondutores e isolantes [39, 40].

Esses resultados ruins refletem a deficiência dos potenciais de troca e correlação aproximados em tratar efeitos de correlação eletrônica de longo alcance (comportamento assintótico), erros de auto-interação e descontinuidade do potencial de troca e correlação exato (descontinuidade esta que não é descrita pelo potencial aproximado) [20, 39-41].

O problema da auto-interação surge da interação de um elétron com ele mesmo, e está relacionado à energia de Hartree do Hamiltoniano de Kohn-Sham (KS). Esta energia de Hartree não é, em contraste à aproximação de Hartree-Fock (HF), automaticamente cancelada pela contribuição de troca [40, 42, 43]. Considerando o caso simples de um sistema monoelétrônico, tal como o átomo de hidrogênio, a energia somente dependerá da energia cinética e do potencial externo devido ao núcleo. Com apenas um elétron não há interação elétron-elétron em tal sistema. Isto parece tão trivial que não deveria sequer ser colocado em questão. No entanto, considerando a expressão da energia para um sistema monoelétrônico no esquema de KS

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n] + \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] + V_{ext}[n], \quad (39)$$

nota-se que o termo de repulsão eletrostático clássico (equação 26) não se zera exatamente para um sistema monoelétrônico desde que ele contém a interação espúria da densidade com ela mesma. Portanto, para a equação (39) ser correta, deve ser exigido que para densidades de um único elétron o termo $U_H[n]$ se iguale exatamente à $-E_{xc}[n]$ de forma que a auto-interação errônea seja cancelada:

$$\frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -E_{xc}[n]. \quad (40)$$

No modelo Hartree-Fock o termo de troca neutraliza exatamente a porção indesejada de $U_H[n]$. Em particular, para um sistema monoelétrônico a equação (40) é satisfeita e o esquema Hartree-Fock é portanto livre de erros de auto-interação. Por outro lado, em qualquer aplicação do esquema do funcional da densidade de Kohn-Sham, é necessário empregar aproximações à energia de troca e correlação as quais são independentes de $U_H[n]$, e não se deve portanto esperar que a equação (40) se conserve. A referência [20], seção 6.7, traz alguns resultados concernentes ao erro de auto-interação para o átomo de hidrogênio, obtidos com funcionais de troca e correlação típicos (LDA, BLYP, B3LYP, BP86 e BPW91), empregando um conjunto de base extenso, o cc-pV5Z de Dunning [44-47]. A referência [20] traz ainda, a efeito de comparação, resultados obtidos com o método Hartree-Fock na mesma base. Os resultados mostram que em todos os casos nos quais foram utilizados funcionais de troca e correlação aproximados o erro de auto-interação é da ordem de 10^{-3} Hartree (E_H) ou poucas centenas de 1 eV. Uma informação adicional mostrada pelos cálculos com o átomo de Hidrogênio é que dos três funcionais de correlação, somente o LYP produz o resultado correto da energia de correlação zero para um

elétron simples (isto é, é livre de auto-interação); todos os outros desviam não-negligenciavelmente de zero ¹¹. Este erro de auto-interação não está limitado somente a sistemas monoelétrônicos, onde tal erro pode ser identificado mais facilmente, mas aplica-se também aos sistemas N -elétrônicos. Perdew e Zunger, 1981 [48], sugeriram uma forma de corrigir o erro da auto-interação (*self-interaction correction*, SIC); para a construção deste tipo de funcional, eles explicitamente aplicaram a equação (40) por subtrair os termos de auto-interação não-físicos [20]. A correção introduzida por Perdew e Zunger é uma das poucas que dão a correção para ambas as partes, troca e correlação [40]. Sem entrar em detalhes, este método modifica a LSDA (*local-spin-density approximation*, aproximação da densidade local de spin) por incorporar efeitos de orbitais empregando uma correção de auto-interação que depende da densidade orbital [27, 41]. Com um funcional de energia dependente do orbital, a correção de auto-interação poderia ser facilmente implementada ¹² [41]; a dificuldade é que este procedimento torna problemáticas as equações monoelétrônicas resultantes para os orbitais SIC ¹³ [20], ou seja, não há método direto para calcular a derivada funcional de um funcional de energia com dependência orbital, com relação à densidade, e conseqüentemente, o procedimento convencional de Kohn-Sham não é aplicável com a LDA-SIC [41], e por este motivo diz-se que este método permanece fora da teoria de Kohn-Sham [27]. Surpreendentemente, enquanto a aplicação da correção de auto-interação de Perdew-Zunger melhora os resultados para átomos conforme esperado, ela não

¹¹ Em adição, os dados apresentados na referência [20] mostram que os funcionais B3LYP, BP86 e BPW91 produzem energias totais abaixo do resultado exato de $-0.5 E_H$, em uma contradição ao princípio variacional.

¹² E então um correto comportamento de longo alcance para o potencial de troca e correlação seria obtido, assim como a energia do mais alto orbital poderia também ser melhor aproximada [41].

¹³ Diferente do esquema regular de KS, as equações SIC-KS não têm o mesmo potencial para todos os orbitais [20]. Isso porque Perdew-Zunger realizam cálculos LDA-SIC mas seguindo um procedimento semelhante ao Hartree-Fock, onde cada elétron se move em um potencial diferente [41]. O fato de o potencial ser dependente do orbital introduz muito das complicações práticas. Como conseqüência, implementações do esquema de Perdew-Zunger para correção de auto-interação são difíceis [20].

necessariamente melhora energias do estado fundamental e geometrias de moléculas, onde o esquema corrigido de auto-interação pode ainda levar a uma deterioração dos resultados em relação a comparações com cálculos aproximados regulares de Kohn-Sham [20, 49]. As razões para este comportamento não são, no entanto, completamente entendidas nem tampouco é claro a que extensão os efeitos da auto-interação não-física afetam os resultados dos cálculos do funcional da densidade [20].

Outro problema que surge do erro da auto-interação é o comportamento errôneo de longo alcance. O comportamento do potencial de troca e correlação v_{xc} em distâncias afastadas dos centros atômicos ou moleculares parecia de pouca importância num primeiro momento, no entanto se descobriu ser crítico para propriedades as quais não dependem somente da qualidade dos orbitais de Kohn-Sham ocupados mas também de quão bem os orbitais virtuais são descritos. Exemplos típicos incluem afinidades eletrônicas e propriedades relacionadas à resposta do sistema a um campo eletromagnético, tais como polarizabilidades, ou energias de excitação a estados energeticamente elevados, em particular estados de Rydberg [20].

O comportamento assintótico pode ser evidenciado a partir do potencial de Hartree (equação 25) para um sistema N -eletrônico o qual comporta-se como N/r quando $r \rightarrow \infty$ [20].

De modo a cancelar a auto-interação não-física no termo de Hartree, o potencial de troca e correlação (desde que efeitos de correlação são de alcance muito mais curto, normalmente é suficiente analisar somente o potencial de troca na região assintótica) deve portanto ter uma dependência em $-1/r$ para $r \rightarrow \infty$. O elétron

distante da molécula agora vê a carga correta $+(Z - N + 1)$ (Z sendo o número atômico) [20].

Em outras palavras, os potenciais aproximados normalmente utilizados são muito apropriados para distâncias típicas dos raios covalentes moleculares. Fora desta extensão, os potenciais calculados desviam bruscamente e tendem a um limite assintótico incorreto conforme r vai a infinito; isto é conhecido como erro do potencial assintótico da DFT. Como o erro inerente ao potencial assintótico surge do fato de funcionais comuns representarem incorretamente a autoenergia de um elétron, as correções propostas para a auto-interação, por extensão, também são capazes de corrigir em maior ou menor grau os problemas do decaimento assintótico [39].

Foram vistos até aqui o erro da auto-interação e o problema do decaimento assintótico do potencial v_{xc} . O problema da descontinuidade será melhor abordado na próxima seção, já que se trata do ponto central do presente trabalho.

2.6 A descontinuidade em cálculos de *gap* através da DFT

É um problema bem conhecido que cálculos do *gap* de semicondutores e isolantes com a LDA (ou qualquer outra aproximação comum do funcional de troca e correlação, XC) utilizadas dentro do formalismo de Kohn-Sham (KS) levam a erros da ordem de 40-50% (podendo ocorrer até mesmo desvios de 100%) quando comparados ao valor do *gap* experimental [1, 3, 17, 18]. O erro do *gap* quando calculado com aproximações como a LDA foi atribuído, pelo menos em parte, à

descontinuidade Δ_{xc} do potencial de troca e correlação do formalismo exato de KS quando um sistema N -eletrônico é adicionado de um elétron [1, 2]¹⁴.

Em geral, o *gap* pode ser representado como

$$\Delta = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} \quad (41)$$

onde Δ_{KS} é o *gap* HOMO-LUMO (monoeletrônico) obtido dos autovalores da equação da equação KS, e Δ_{xc} é a correção de muitos corpos para o *gap*. Esta equação, que será deduzida mais abaixo, mostra que o erro encontrado para o *gap*, Δ , obtido com a LDA (e outras aproximações) tem dois motivos distintos: (i) a descontinuidade Δ_{xc} é negligenciada; e (ii) o valor do *gap* KS obtido com a LDA, Δ_{KS}^{LDA} , (e outras aproximações) não é igual ao *gap* KS exato, Δ_{KS} . Em geral ambos, (i) e (ii), contribuem, mas não se sabe *a priori* com que peso. Esta questão é de tremenda importância prática: se a descontinuidade negligenciada for a principal fonte de erro, então qualquer tentativa de se melhorar o *gap* KS calculado pela LDA ou outras aproximações estaria destinada ao insucesso. Uma resposta parcial foi dada por Godby, Schlüter e Sham [3-5] que para alguns sistemas e a grande custo calcularam um potencial de troca e correlação $v_{xc}(\mathbf{r})$ muito próximo do potencial exato, sem a utilização da aproximação da densidade local (LDA). Num primeiro momento os cálculos foram aplicados ao silício [3], e depois foram estendidos a outros sistemas (GaAs, AlAs e diamante) [4, 5, 51, 52]. Os resultados obtidos para as bandas de energia com o acurado potencial de $v_{xc}(\mathbf{r})$ produziram notável concordância com a estrutura de bandas obtida com a LDA. Portanto, se muito

¹⁴ Ressalta-se que a descontinuidade foi primeiramente mencionada por John P. Perdew *et al.*, em 1982 [50].

provavelmente o *gap* KS calculado pela LDA (Δ_{KS}^{LDA}) é próximo ao verdadeiro (exato) *gap* KS (Δ_{KS}), a principal fonte de erro nos cálculos de *gaps* corretos seria a descontinuidade negligenciada [3]. A mesma conclusão foi obtida em recentes cálculos DFT para o modelo de Hubbard [53].

O *gap* de um sistema de N elétrons é definido como a diferença entre o potencial de ionização:

$$PI(N) = E_{N-1}^{(0)} - E_N^0 \quad (42)$$

e a afinidade eletrônica:

$$AE(N) = E_N^{(0)} - E_{N+1}^{(0)}. \quad (43)$$

Essas duas grandezas podem ser expressas em termos dos autovalores de KS¹⁵ da seguinte forma:

$$PI(N) = E_{N-1}^{(0)} - E_N^0 \equiv -\varepsilon_{HOMO}(N) = -\varepsilon_N(N) \quad (44)$$

$$AE(N) = E_N^{(0)} - E_{N+1}^{(0)} \equiv -\varepsilon_{HOMO}(N+1) = -\varepsilon_{N+1}(N+1). \quad (45)$$

¹⁵ Os autovalores KS não têm significado físico, sendo grandezas meramente auxiliares. Isto vale para todos os autovalores, exceto o mais alto ocupado, que é relacionado com a energia de ionização através de $\varepsilon_N(N) = -PI(N)$. Aplicando o mesmo teorema ao sistema com $N+1$ partículas, obtém-se a equação: $\varepsilon_{N+1}(N+1) = -PI(N+1) = -AE(N)$, ou seja, a energia de ionização do sistema com $N+1$ elétrons é igual à afinidade eletrônica do sistema com N , uma vez que $PI(N+1) = E_N^0 - E_{N+1}^{(0)}$ [17, 50, 54, 55].

Portanto:

$$\Delta = PI - AE = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N), \quad (46)$$

ou

$$\Delta = E_{N-1} - E_N - E_N + E_{N+1} = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N \quad (47)$$

onde $\varepsilon_{N+1}(N+1)$ é o HOMO do sistema de $N+1$ elétrons, e $\varepsilon_N(N)$ é o nível HOMO do sistema KS de N partículas [1, 2, 17, 54, 55].

As relações (44) e (45) são pouco utilizadas na prática porque, devido ao erro de auto-interação e o resultante erro no comportamento assintótico de $v_{xc}(\mathbf{r})$, os valores para PI e AE obtidos a partir dos autovalores KS sofrem grandes desvios dos resultados experimentais, e portanto é muito mais confiável determinar essas grandezas como diferenças de energias totais utilizando as equações (42) e (43).

Em contrapartida, para um sistema não-interagente (como o sistema Kohn-Sham), o *gap* pode ser prontamente escrito em termos de suas energias orbitais. Portanto, para o sistema KS fictício de N elétrons tem-se:

$$\Delta_{KS} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N). \quad (48)$$

A partir das equações (46) e (48) acima, imediatamente encontra-se que o *gap* correto e o *gap* Kohn-Sham são relacionados através das equações:

$$\Delta_{KS} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \rightarrow -\varepsilon_N(N) = \Delta_{KS} - \varepsilon_{N+1}(N)$$

$$\Delta = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N) = \varepsilon_{N+1}(N+1) + \Delta_{KS} - \varepsilon_{N+1}(N) \quad (49)$$

ou, conforma já mostrado (equação 41):

$$\Delta = \Delta_{KS} + \Delta_{xc},$$

e portanto:

$$\Delta_{xc} = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N) = AE_{KS}(N) - AE(N). \quad (50)$$

Ou seja, o *gap* correto (Δ) (equação 41) é igual ao *gap* de Kohn-Sham (Δ_{KS}) mais a quantia Δ_{xc} , denominada descontinuidade [1, 2, 17, 54, 55]; Δ_{xc} também pode ser expressa como a diferença entre a afinidade eletrônica do sistema KS, $AE_{KS}(N)$, e a afinidade eletrônica real, $AE(N)$ (FIGURA 4).

A dedução das equações (41) e (50) apresentadas acima é bastante simples e foi obtida a partir das relações das grandezas PI e AE com respectivos autovalores de KS (equações 44 e 45). Há ainda a dedução padrão para a equação (41), que também começa com a definição do *gap* em termos de PI e AE (equação 46):

$$\Delta = PI - AE$$

mas procede identificando

$$PI = \mu_+ = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N+\delta} \quad (51)$$

$$AE = \mu_- = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{N-\delta} \quad (52)$$

e como na DFT os potenciais químicos obedecem a relação de Euler:

$$\mu = \frac{\delta E^{(0)}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (53)$$

tem-se

$$\Delta = \left. \frac{\delta E^{(0)}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E^{(0)}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \quad (54)$$

o que mostra que o *gap* verdadeiro é a descontinuidade do funcional da energia total ao variar a densidade de valores tal que $\int dr n(\mathbf{r}) = N - \delta$ a valores tal que $\int dr n(\mathbf{r}) = N + \delta$.

Comparando com a representação (23) do funcional $E^{(0)}[n]$ nota-se que há apenas dois termos nele que podem ser descontínuos: T_s e E_{xc} . Assim:

$$\Delta = \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} + \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \quad (55)$$

Repetindo o mesmo argumento para o sistema KS, no qual $E_{KS}^{(0)}[n] = T_s[n] + V_s[n]$, obtém-se

$$\Delta_{KS} = \left. \frac{\delta T_s [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} . \quad (56)$$

Mas o *gap* KS também é dado pela equação (48) $\Delta_{KS} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)$ o que leva a

$$\Delta = \Delta_{KS} + \left. \frac{\delta E_{xc} [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc} [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \quad (57)$$

ou

$$\Delta = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} .$$

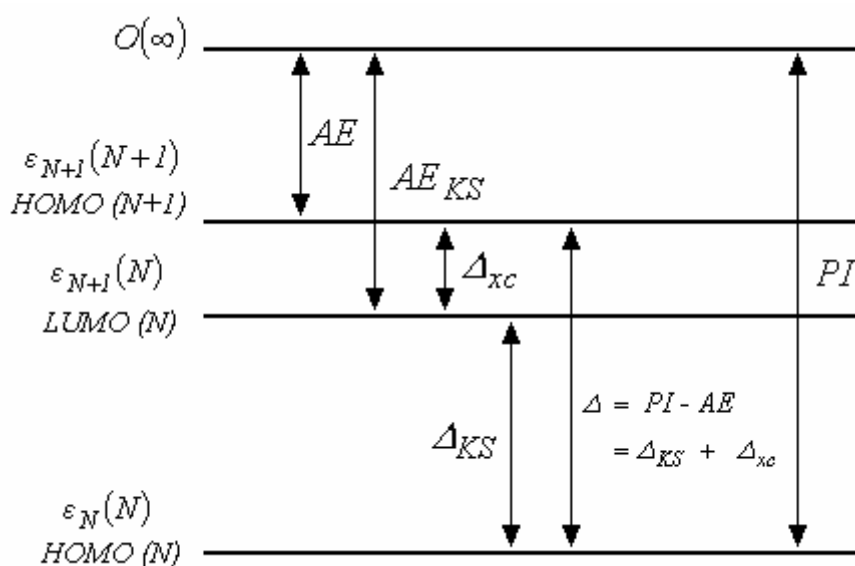
O raciocínio padrão então leva também à equação (41) e explica a terminologia “descontinuidade” para Δ_{xc} . Porém, as tentativas de calcular Δ_{xc} diretamente a partir da equação

$$\Delta_{xc} = \left. \frac{\delta E_{xc} [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc} [n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \quad (58)$$

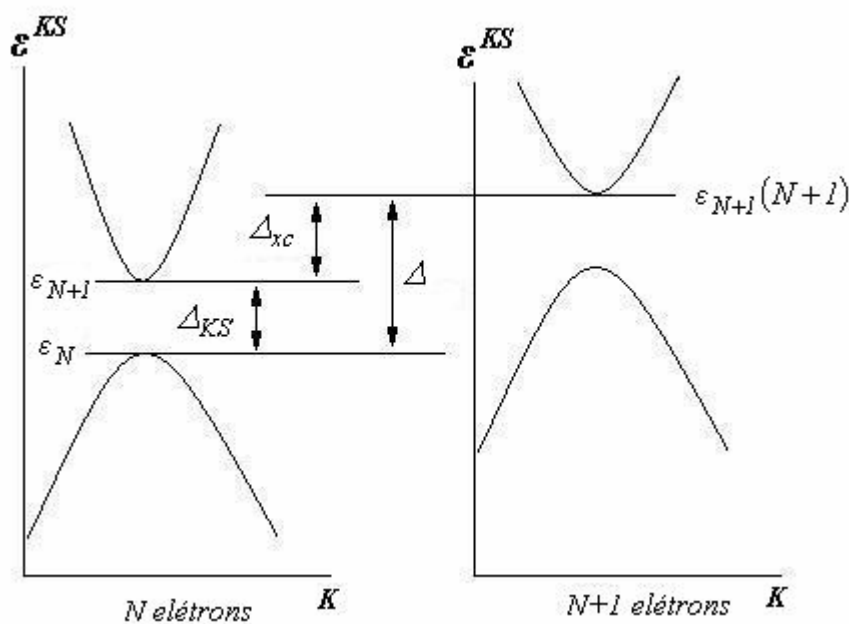
estão destinadas ao fracasso, porque funcionais comuns (LDA, GGA) são contínuos e prevêm $\Delta_{xc} \equiv 0$. A equação (50) oferece uma alternativa, que será explorada sistematicamente no capítulo 4.

Na FIGURA 4 são esquematizadas as quantidades aqui comentadas: HOMO de um sistema com N elétrons $[\varepsilon_N(N)]$ e com $(N+1)$ elétrons $[\varepsilon_{N+1}(N+1)]$, LUMO

de um sistema N -eletrônico [$\varepsilon_{N+1}(N)$], descontinuidade (Δ_{xc}), *gap* (Δ) e *gap* KS (Δ_{KS}). A FIGURA 4a) traz ainda as quantidades afinidade eletrônica (AE) e potencial de ionização (PI).



a)



b)

FIGURA 4 – a) Representação esquemática das quantidades $\varepsilon_N(N)$, $\varepsilon_{N+1}(N+1)$, $\varepsilon_{N+1}(N)$, Δ_{xc} , Δ , Δ_{KS} , AE e PI . **b)** Representação esquemática das quantidades $\varepsilon_N(N)$, $\varepsilon_{N+1}(N+1)$, $\varepsilon_{N+1}(N)$, Δ_{xc} , Δ e Δ_{KS} , feitas para um isolante ou semicondutor com N e $N+1$ elétrons, indicando ainda o potencial de troca e correlação. À esquerda, representação esquemática da estrutura de banda de um isolante ou semicondutor com N elétrons. À direita, representação esquemática da estrutura de banda de um isolante ou semicondutor após a adição de um elétron (sistema com $N+1$ elétrons), o qual entra na banda de condução [5, 55].

Voltando à equação (50), pode-se observar que a descontinuidade Δ_{xc} é apenas a diferença entre a energias dos $(N+1)$ -ésimos orbitais dos sistemas KS que correspondem aos sistemas eletrônicos neutros e ionizados [$\Delta_{xc} = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N)$], ou seja, em termos químicos, a descontinuidade Δ_{xc} pode ser interpretada como a diferença entre a energia do HOMO do ânion e a energia do LUMO do átomo neutro. Apesar de, em princípio exata, a expressão (50) é praticamente desconhecida e aparentemente nunca foi usada na prática para determinar Δ_{xc} . Provavelmente isso se deveu ao fato de que afinidades eletrônicas, necessárias à expressão (50) e calculadas a partir de (45), podem desviar consideravelmente dos valores experimentais, e portanto, não parecia muito interessante explorar as consequências de (50).

No entanto, para o cálculo da descontinuidade a partir de (50) não se utilizam os valores absolutos de AE e PI , mas somente da diferença entre eles. Pode-se então esperar que haja um certo grau de cancelamento de erro entre as duas grandezas na equação (50), e que portanto se possa obter estimativas razoáveis para Δ_{xc} a partir de cálculos simples de $\varepsilon_{N+1}(N+1)$ e $\varepsilon_{N+1}(N)$. Esta esperança é reforçada por vários trabalhos recentes [56-60] que mostraram que a incerteza nas afinidades eletrônicas obtidas com (45) é muito menor do que anteriormente imaginado, desde que elas fossem calculadas com conjuntos de base suficientemente bons.

2.7 O significado dos autovalores de Kohn-Sham

A descontinuidade apresentada acima foi definida se valendo das relações dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, com as propriedades de potencial de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente.

Para o método Hartree-Fock, desde 1934 o teorema de Koopmans [61] demonstra a relação de igualdade entre o HOMO e o negativo do potencial de ionização.

No entanto, desde o início da utilização do método do funcional da densidade, a significância dos orbitais de Kohn-Sham não foi enfatizada, e muito menos suas relações com potenciais de ionização e afinidade eletrônica, talvez por ser muito difícil extrair informação quantitativa destes orbitais. O que se pretende neste tópico é mostrar, através de dados da literatura que, dentro de certos limites e para certos casos, é possível se extrair informação qualitativa e quantitativa dos orbitais de Kohn-Sham [62].

Alguns trabalhos, como por exemplo o de Baerends *et al.* [42], argumentam que os orbitais de KS são muito convenientes para aplicações químicas qualitativas. Entretanto, sem esperar pela justificativa que os argumentos de Baerends fornecem, a comunidade química começou a aplicar os orbitais de KS para explicar fenômenos químicos [62].

Freqüentemente os orbitais de Kohn-Sham foram vistos apenas como uma construção auxiliar, um meio necessário mas não essencialmente significativo para criar a densidade total ($n(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$), a qual determina todos os observáveis [62].

A literatura geral da DFT estabelece que somente a energia $\varepsilon_N(N)$ do HOMO de KS tem significado físico, no sentido que o valor $\varepsilon_N(N)$ da energia do HOMO seria igual ao negativo do primeiro potencial de ionização [62]. Uma prova desta relação foi dada em 1982, por Perdew *et al.* [50] e outra em 1986 por Krieger [27]. Perdew *et al.* [50, 62-64] obtiveram para um átomo de carga nuclear Z :

$$\varepsilon_{m\acute{a}x} = \begin{cases} -PI (Z - 1 < N < Z) \\ -AE (Z < N < Z + 1) \end{cases} \quad (59)$$

no qual $\varepsilon_{m\acute{a}x}$ representa a energia do máximo orbital KS ocupado. Interpretou-se esta equação como uma relação que mostra que a energia do mais alto orbital ocupado de KS de um sistema N -eletrônico representa o negativo do potencial de ionização exato dentro da DFT exata de Kohn-Sham. Em trabalho subsequente, Kleinman [65-66] argumentou que isto não estava correto e que o PI não deveria ser exatamente igual ao autovalor do orbital molecular mais alto ocupado. Em uma resposta ao trabalho de Kleinman, Perdew e Levy [67] mostraram que a equação (59) procede, concluindo portanto que o autovalor exato mais alto ocupado de KS é o negativo da energia de ionização do sistema Z -eletrônico.

Tem-se de adicionar aqui, no entanto, que a relação entre PI e $\varepsilon_{m\acute{a}x}$ permanece válida somente para $\varepsilon_{m\acute{a}x}$ resultante do potencial de troca e correlação exato, não para soluções obtidas com aproximações ao potencial de troca e correlação. A energia de ionização exata do átomo de hidrogênio, por exemplo, é $0.5 E_H$. Nenhum dos funcionais de troca e correlação aproximados atuais produzem um orbital $1s$ cuja energia absoluta resultasse próxima. Em vez disso, são obtidas energias do orbital $1s$ da ordem de somente -0.23 a $0.28 E_H$, mais que $0.2 E_H$ ou 5 eV

do valor correto [20]. Outro exemplo, entre tantos outros, pode ser ilustrado para o caso do nitrogênio, o qual apresenta PI experimental igual à 14.52 eV e ε_{HOMO} dado pela LDA de -6.50 eV [62]. Esses resultados ruins refletem as deficiências dos potenciais aproximados para o potencial de troca e correlação exato, deficiências como o comportamento assintótico, a derivada descontínua em N , e o erro da auto-interação (deficiências estas comentadas nas seções anteriores) [20]. Já foi bem estabelecido [1, 50, 68] que para funcionais GGA e para a LDA $\varepsilon_{HOMO} \cong \frac{-PI}{2}$ [41, 68]. Embora o PI dado pelo negativo da energia do HOMO da DFT-KS com funcionais típicos de troca e correlação seja usualmente muito pequeno, foi mostrado que os orbitais KS podem ser relacionados aos PI 's experimentais por um deslocamento constante [41, 69]. Em adição, a referência [62] mostra ainda diagramas de mapas de densidade para a molécula de água construídos com os métodos de Hückel estendido, Hartree-Fock (nas bases 3-21G e 6-31G*) e o funcional BP86 da DFT (nas mesmas bases citadas), a fim de comparar propriedades de simetria entre os orbitais gerados por estes métodos. Os resultados mostram contornos praticamente indistinguíveis entre os orbitais da DFT e do Hartree-Fock; o método de Hückel estendido, no entanto, mostrou resultados um pouco diferentes dos demais. Estes resultados diferentes relacionam-se ao fato de o método de Hückel excluir arbitrariamente o *core* e os nodos dos orbitais, no entanto, a distâncias mais afastadas do núcleo, melhora sua concordância com os outros dois métodos. A referência [64] faz uma investigação detalhada da correspondência entre $-\varepsilon_{HOMO}$ e PI , e entre $-\varepsilon_{LUMO}$ e AE .

É importante salientar que o problema do decaimento assintótico é mais sentido para estruturas aniônicas, uma vez que nenhum dos potenciais LDA ou GGA

comuns apresenta o correto comportamento $-1/r$; em vez disso, eles decaem exponencialmente, isto é, muito rapidamente aproximam-se de zero, e como conseqüência são menos atrativos que o exato para valores maiores de r [20]. Assim, o cálculo das energias orbitais para o LUMO é sempre mais problemático que para o HOMO [64]. Por outro lado, as aproximações já citadas para o funcional de troca e correlação que procuram corrigir o erro de auto-interação (como LDA-SIC), levam a precisas concordâncias entre a energia do HOMO com o primeiro potencial de ionização [62].

Capítulo 3

PROPOSTA DE TRABALHO E METODOLOGIA

“*Nem tudo o que dá certo é certo.*”
(David Capistrano)

3. PROPOSTA DE TRABALHO E METODOLOGIA

3.1 Proposta de trabalho

Introduz-se neste trabalho uma nova abordagem para se estimar a descontinuidade Δ_{xc} , para que se tenha uma idéia do erro envolvido nos cálculos do *gap* KS.

Na prática, será utilizada a equação (50) para o cálculo da descontinuidade. Para se ter uma idéia da dependência da descontinuidade assim calculada com a aproximação utilizada para a energia de troca e correlação e com o conjunto de funções de base, serão testados vários funcionais e vários conjuntos de funções de base. Os resultados obtidos para a descontinuidade serão comparados com valores da descontinuidade obtidos na literatura para os átomos de lítio (Li) e berílio (Be). Para estes elementos, o valor da descontinuidade reportado na literatura foi obtido em etapas. Primeiramente, através de um cálculo CI (*configuration interaction*) quase exato, encontrou-se a densidade do estado fundamental do átomo. Num segundo passo, ajustou-se o potencial KS até que este reproduzisse a mesma densidade CI [70, 71]. Depois, Jones e Gunnarsson [72] obtiveram os autovalores KS numericamente exatos, correspondentes a este potencial KS quase-exato para Li e Be calculados anteriormente por Pedroza e Almbladh [70, 71]; com os autovalores KS exatos calculou-se o *gap* KS exato, o qual foi subtraído do *gap* experimental (calculado como a diferença entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica);

o valor assim encontrado para a descontinuidade do berílio é 5.7 eV e o valor da descontinuidade do lítio é 4.4 eV. Salienta-se que para se obter os dois valores para Li e Be, foi necessário fazer cálculos CI, inverter a equação de KS e utilizar o *gap* experimental. Já a nova abordagem proposta aqui pretende estimar o *gap* de forma totalmente *ab initio*, utilizando apenas os autovalores KS obtidos através dos cálculos DFT, sem lançar mão de *input* empírico e cálculos semi-empíricos.

3.2 Metodologia

Na primeira parte deste trabalho, realizou-se uma triagem para a escolha do(s) melhor(es) funcional(funcionais) da DFT e base(s) para se calcular a descontinuidade dos trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica e posteriormente de polímeros. Nessa triagem, valores numéricos para a descontinuidade obtidos utilizando-se a equação (50) foram calculados para Li e Be através de diversos funcionais e bases, e tais resultados foram comparados com a descontinuidade reportada na literatura para os mesmos átomos. O(s) esquema(s) funcional-base que melhor reproduziu(reproduziram) os valores da literatura foi(foram) escolhido(s) para o restante do trabalho. Os cálculos foram realizados com o programa computacional Gaussian 98, versão A.9 [73].

Como já comentado anteriormente, não se conhece uma expressão exata para o funcional de troca e correlação. Assim, muitos funcionais de troca e funcionais de correlação foram desenvolvidos. Alguns dos funcionais podem ser utilizados individualmente, mas, por razões óbvias, eles são utilizados preferencialmente de forma combinada (um funcional de troca combinado a outro de correlação). Dentro destas combinações, encontram-se as aproximações GGA e LDA. Há ainda uma

outra classe de funcionais bastante utilizada em DFT, os funcionais híbridos, que incluem uma mistura de troca Hartree-Fock com troca e correlação DFT ¹⁶.

Dentro dessas diversas classes de funcionais, foram escolhidos quatorze dos funcionais disponíveis no programa Gaussian 98 [73, 74] distribuídos da seguinte maneira: um (1) funcional contendo apenas a parte de troca (XAlpha), seis funcionais híbridos¹⁷ (B3LYP, B3P86, B3PW91, B1LYP, BHandHLYP, MPW1PW91) e os demais (em número de sete) resultantes de combinações entre funcionais de troca e correlação (PW91PW91, LSDA, BLYP, BPW91, BP86, MPWLYP, G96PW91). Os funcionais de troca e correlação utilizados acima, bem como os híbridos, são escritos com abreviações. As TABELAS 1-3 mostram quais são os funcionais de troca, de correlação e híbridos representados pelas abreviações nos nomes acima.

TABELA 1 – Funcionais de troca utilizados – nomes e abreviações [74]

Abreviações – Funcionais de troca	Nome
S	<i>Slater</i> , proposto em 1951 e obtido a partir da contribuição de troca do esquema Hartree-Fock
B	Funcional de Becke de 1988, ou <i>Becke 88</i>
PW91	O componente de troca do funcional de Perdew e Wang de 1991, ou <i>Perdew-Wang 91</i>
MPW	O funcional de troca de Perdew-Wang de 1991, modificado por Adamo e Barone
G96	O funcional de troca de Gill de 1996, ou <i>Gill 96</i>

¹⁶ Energias de correlação não são calculadas pelo formalismo Hartree-Fock.

¹⁷ Os híbridos e o X-Alpha não devem apresentar em princípio a mesma descontinuidade envolvida no funcional de troca e correlação de um funcional puro; mas, mesmo assim, eles foram testados a efeito de pesquisa.

TABELA 2 – Funcionais de correlação utilizados – nomes e abreviações [74]

Abreviação – Funcionais de correlação	Nome
VWN5	Funcional V do artigo de Vosko, Wilk e Nusair de 1980, ou <i>VWN V</i>
LYP	O funcional de correlação de Lee, Yang e Parr, ou <i>LYP</i>
P86	Correções de gradiente de Perdew, junto com seu funcional local de correlação, ou <i>Perdew 86</i>
PW91	Funcional de correlação de gradiente corrigido de Perdew e Wang de 1991, ou <i>Perdew/Wang 91</i>
B86	Funcional de correlação de gradiente corrigido de Becke de 1996, ou <i>Becke 96</i>

TABELA 3 – Funcionais híbridos utilizados – nomes e abreviações [74]

Abreviações – Funcionais híbridos	Nome
B3LYP	Funcional híbrido de 3 parâmetros de Becke usando o funcional de correlação <i>LYP</i>
B3P86	Funcional híbrido de 3 parâmetros de Becke com <i>Perdew 86</i>
B3PW91	Funcional híbrido de 3 parâmetros de Becke com <i>Perdew/Wang 91</i>
B1LYP	Funcional híbrido de 1 parâmetro de Becke com correlação <i>LYP</i>
MPW1PW91	Funcional híbrido de 1 parâmetro com troca e correlação de <i>Perdew-Wang</i> modificado
BHandHLYP	Funcional “meio-a-meio” (<i>half and half</i>)

Para a escolha dos conjuntos de base, a partir daqueles disponíveis no programa Gaussian 98 (TABELA 4, extraída do manual do Gaussian [74]), foi levado em conta, primeiramente, quais eram os conjuntos parametrizados para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr). Os conjuntos de base que não são parametrizados para todos os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica não foram incluídos no trabalho (exceção feita ao conjunto de base aug-cc-pV5Z).

TABELA 4 – Principais conjuntos de funções de base disponíveis no programa computacional Gaussian 98, revisão A.9 [73, 74], e suas parametrizações

Conjuntos de Base	Aplicações
STO-3G	Hidrogênio (H) - Xenônio (Xe)
3-21G	H - Xe
6-21G	H - Cloro (Cl)
4-31G	H - Ne
6-31G	H - Criptônio (Kr)
6-311G	H - Kr
D95	H - Cl, exceto Sódio (Na) e Magnésio (Mg)
D95V	H - Ne
SHC	H - Cl
CEP-4G	H - Radônio (Rn)
CEP-31G	H - Rn
CEP-121G	H - Rn
LanL2MB	H – Bário (Ba), Lantânio (La) – Bismuto (Bi)
LanL2DZ	H, Li-Ba, La-Bi
SDD, SDDAII	Todos exceto Frâncio (Fr) e Rádío (Ra)
cc-pV(DTQ5)Z	H-He, Boro (B) - Ne, Alumínio (Al) - Ar
Dcc-pV(DT)Z	
cc-pV6Z	H, B - Ne
SV	H - Kr
SVP	H - Kr
TZV	H - Kr
MidiX	H, Carbono (C), Nitrogênio (N), Oxigênio (O), Flúor (F), Fósforo (P), Enxofre (S), Cl
EPR-II, EPR-III	H, B, C, N, O, F

Dos conjuntos de base restantes após esta pré-seleção, foram descartadas alguns conjuntos com pseudopotenciais¹⁸. Sobraram pois, STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311G, SV, SVP e TZV. Destas, para os cálculos finais com funcionais da DFT, foram descartadas as bases menores, e também a TZV¹⁹. Com as restantes, foram realizados esquemas de combinação de bases envolvendo funções difusas e/ou de polarizações. Os esquemas testados foram os seguintes:

- 6-31G(d) para os ânions e para os átomos neutros;
- 6-31G(d) para os átomos neutros e 6-31+G(d) para os ânions;
- 6-31+G(d) para os ânions e para os átomos;
- 6-311G(d) para os ânions e para os átomos neutros;
- 6-311G(d) para átomos neutros e 6-311+G(d) para os ânions;
- 6-311+G(d) para os ânions e para os átomos neutros;
- SVP para ânions e átomos.

Em razão de alguns átomos apresentarem problemas de convergência quando submetidos diretamente a cálculos no funcional e base escolhidos, adotou-se a metodologia de se procurar a convergência através de “passos” Hartree-Fock (HF)

¹⁸ Também foram realizados cálculos para Li e Be com as bases CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G, D95 e LANL2DZ. As pseudopotenciais CEP-121G e a CEP-31G apresentaram problemas de convergência para os átomos Li e Be e seus ânions, com alguns dos quatorze funcionais testados. Comparando-se os resultados da CEP-121G e CEP-31G, a CEP-31G mostrou resultados superiores. A CEP-4G não apresentou problemas de convergência para as espécies químicas consideradas, e foi a base, entre as CEPs, que mostrou melhores resultados. Também foi a base, entre todas as testadas, que estimou valores para a descontinuidade do Li mais próximos dos valores da literatura. No entanto, quando seu desempenho é comparado ao de outras bases e levando-se em conta conjuntamente os resultados da descontinuidade para Li e Be, ela mostra resultados pouco significativos e por este motivo não foi selecionada. A D95 não apresentou problemas de convergência para Li e Be, mas no entanto mostrou resultados pobres. Já a LANL2DZ produziu resultados muito bons na estimativa da descontinuidade para Li e Be. Porém, quando foi iniciada sua aplicação aos demais átomos da tabela periódica, ela mostrou graves problemas de convergência, como por exemplo resultados de energia positivos para alguns dos átomos testados, comportamento este também verificado no uso de outras pseudopotenciais.

¹⁹ A TZV foi descartada por apresentar problemas de convergência para o ânion do Be com o esquema de passos que será apresentado nas páginas seguintes (páginas 53 e 54) deste trabalho.

em combinação com bases menores, como cálculos preliminares, partindo-se depois para bases maiores, até que se chegasse ao passo desejado, no funcional e bases escolhidos. Foram utilizados esquemas de três passos, quatro e até de cinco passos na tentativa de se obter convergência, podendo-se incluir passos preliminares também com funcionais da DFT, em vez de apenas passos HF. Quando estas tentativas também falhavam, utilizou-se o algoritmo de convergência quadrática SCF (*quadratic convergence*, QC) [75], no lugar do algoritmo padrão do programa Gaussian 98 [76]. A metodologia de passos utilizada neste trabalho está esquematizada a seguir:

Com três passos:

- 1.º passo: HF na base STO-3G
- 2.º passo: HF na base 3-21G(d)
- 3.º passo: funcional e base escolhidos

Com quatro passos:

- 1.º passo: HF na base STO-3G
- 2.º passo: HF na base 3-21G(d)
- 3.º passo: HF na base 6-31G(d)
- 4.º passo: funcional e base escolhidos

Com cinco passos:

- 1.º passo: HF na base STO-3G
- 2.º passo: HF na base 3-21G(d)
- 3.º passo: HF na base 6-31G(d)
- 4.º passo: funcional escolhido na base 6-31G(d)
- 5.º passo: funcional e base escolhidos

Capítulo 4
APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

*“Não desças os degraus do sonho
Para não despertar os monstros.
Não subas aos sótãos - onde
Os deuses, por trás das suas máscaras,
Ocultam o próprio enigma.”
(trecho de “Os Degraus”, de Mario Quintana)*

4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cálculo da descontinuidade para lítio e berílio: triagem de bases e funcionais

Inicialmente, foi feita uma triagem para a escolha do melhor esquema de cálculo (melhor funcional e base) a ser utilizado; esta triagem é feita comparando-se os resultados da descontinuidade reportados na literatura para os átomos de lítio (Li) e berílio (Be) com os resultados dos cálculos obtidos para descontinuidade utilizando-se a relação (50), para os mesmos átomos. De acordo com a metodologia apresentada no capítulo anterior, resultados dos cálculos da descontinuidade para os átomos de Li e Be são apresentados nas TABELAS 5-18. As TABELAS 5-18 apresentam para os átomos de Li e Be cálculos da descontinuidade em Hartrees (E_H) e em eletrons-volts (eV); as tabelas mostram ainda os valores (em Hartrees) das energias dos orbitais de fronteira HOMO (das espécies aniônicas) e LUMO (das espécies neutras), os quais foram utilizados no cálculo da descontinuidade (equação 50); e por último, as tabelas trazem os erros percentuais entre os valores obtidos para a descontinuidade com a equação (50) e os valores da descontinuidade reportados na literatura (4.4 eV para o Li e 5.7 eV para o Be). Cada uma das tabelas apresenta resultados da descontinuidade obtidos para funcionais diferentes (os quatorze já

citados ²⁰), mas num único esquema de base. Assim, para o átomo de lítio, as TABELAS 5-11 utilizam respectivamente os seguintes esquemas de funções de base:

TABELA 5 - 6-31G(d) para os ânions e para os átomos neutros;

TABELA 6 - 6-31G(d) para os átomos neutros e 6-31+G(d) para os ânions;

TABELA 7 - 6-31+G(d) para os ânions e para os átomos;

TABELA 8 - 6-311G(d) para os ânions e para os átomos neutros;

TABELA 9 - 6-311G(d) para átomos neutros e 6-311+G(d) para os ânions;

TABELA 10 - 6-311+G(d) para os ânions e para os átomos neutros;

TABELA 11 - SVP para ânions e átomos.

A mesma seqüência de esquemas de funções de base é válida para as TABELAS 12-18 (referentes ao átomo de berílio).

Ressalta-se que os números foram arredondados para três casas após a vírgula depois de efetuadas todas as operações.

As conclusões obtidas a partir dos resultados listados nas tabelas 5-18 estão resumidas na Tabela 19 (página 72).

²⁰ B3LYP, PW91PW91, LSDA, BLYP, B3PW91, B1LYP, BPW91, B3P86, BP86, BHandHLYP, MPW1PW91, MPWLYP, G96PW91, XAlpha.

TABELA 5 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Lítio – 6-31G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV *)	Erros percentuais
B3LYP	-0.053	0.056	0.109	2.974	-32.416
PW91PW91	-0.044	0.068	0.112	3.044	-30.808
LSDA	-0.075	0.069	0.144	3.922	-10.857
BLYP	-0.057	0.077	0.133	3.623	-17.648
B3PW91	-0.028	0.052	0.080	2.179	-50.487
B1LYP	-0.044	0.058	0.102	2.773	-36.987
BPW91	-0.044	0.067	0.111	3.013	-31.526
B3P86	-0.076	0.035	0.112	3.035	-31.012
BP86	-0.075	0.065	0.140	3.800	-13.640
BHandHLYP	-0.032	0.039	0.071	1.928	-56.189
MPW1PW91	-0.024	0.049	0.073	1.979	-55.027
MPWLYP	-0.055	0.077	0.132	3.600	-18.186
G96PW91	-0.044	0.066	0.109	2.979	-32.299
XAlpha	-0.034	0.093	0.127	3.455	-21.476

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

TABELA 6 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e os conjuntos de base 6-31G(d) para o átomo neutro e 6-31+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Lítio – 6-31G(d) para o átomo neutro e 6-31+G(d) para o ânion					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV *)	Erros percentuais
B3LYP	-0.053	0.020	0.073	1.989	-54.804
PW91PW91	-0.044	0.031	0.075	2.051	-53.388
LSDA	-0.075	0.028	0.103	2.813	-36.071
BLYP	-0.057	0.036	0.093	2.523	-42.670
B3PW91	-0.028	0.019	0.047	1.284	-70.828
B1LYP	-0.044	0.021	0.065	1.776	-59.640
BPW91	-0.044	0.032	0.076	2.056	-53.276
B3P86	-0.076	0.004	0.080	2.172	-50.636
BP86	-0.075	0.027	0.102	2.769	-37.061
BHandHLYP	-0.032	0.006	0.03794	1.032	-76.536
MPW1PW91	-0.024	0.016	0.040	1.099	-75.021
MPWLYP	-0.055	0.036	0.091	2.486	-43.493
G96PW91	-0.044	0.032	0.076	2.069	-52.980
XAlpha	-0.034	0.042	0.077	2.082	-52.677

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

TABELA 7 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Lítio – 6-31+G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.055	0.020	0.076	2.055	-53.295
PW91PW91	-0.047	0.031	0.078	2.118	-51.873
LSDA	-0.077	0.028	0.105	2.863	-34.933
BLYP	-0.059	0.036	0.095	2.597	-40.976
B3PW91	-0.032	0.019	0.050	1.366	-68.948
B1LYP	-0.047	0.021	0.068	1.860	-57.723
BPW91	-0.046	0.032	0.078	2.109	-52.058
B3P86	-0.077	0.004	0.081	2.201	-49.968
BP86	-0.075	0.027	0.103	2.794	-36.492
BHandHLYP	-0.036	0.006	0.042	1.155	-73.759
MPW1PW91	-0.028	0.016	0.044	1.207	-72.566
MPWLYP	-0.057	0.036	0.093	2.523	-42.652
G96PW91	0.012	0.032	0.022	0.559	-87.297
XAlpha	-0.037	0.042	0.079	2.160	-50.902

TABELA 8 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Lítio – 6-311G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.056	0.038	0.094	2.558	-41.866
PW91PW91	-0.050	0.048	0.098	2.659	-39.566
LSDA	-0.077	0.048	0.126	3.424	-22.181
BLYP	-0.060	0.057	0.117	3.192	-27.450
B3PW91	-0.033	0.033	0.066	1.797	-59.164
B1LYP	-0.048	0.039	0.087	2.372	-46.090
BPW91	-0.048	0.047	0.095	2.592	-41.099
B3P86	-0.079	0.017	0.096	2.613	-40.611
BP86	-0.077	0.045	0.123	3.334	-24.222
BHandHLYP	-0.037	0.021	0.059	1.598	-63.685
MPW1PW91	-0.030	0.030	0.060	1.623	-63.110
MPWLYP	-0.059	0.058	0.116	3.169	-27.988
G96PW91	-0.047	0.046	0.092	2.516	-42.819
XAlpha	-0.040	0.070	0.110	2.985	-32.169

TABELA 9 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e os conjuntos de base 6-311G(d) para o átomo neutro e 6-311+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Lítio – 6-311G(d) para o átomo neutro e 6-311+G(d) para o ânion					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.056	0.021	0.077	2.103	-52.213
PW91PW91	-0.050	0.032	0.082	2.231	-49.300
LSDA	-0.077	0.030	0.107	2.923	-33.567
BLYP	-0.060	0.037	0.097	2.634	-40.141
B3PW91	-0.033	0.020	0.054	1.459	-66.833
B1LYP	-0.048	0.022	0.070	1.903	-56.758
BPW91	-0.048	0.033	0.081	2.217	-49.609
B3P86	-0.079	0.005	0.084	2.289	-47.976
BP86	-0.077	0.029	0.106	2.882	-34.507
BHandHLYP	-0.037	0.007	0.044	1.206	-72.597
MPW1PW91	-0.030	0.018	0.047	1.291	-70.667
MPWLYP	-0.059	0.037	0.095	2.594	-41.037
G96PW91	-0.047	0.035	0.082	2.218	-49.597
XAlpha	-0.040	0.043	0.083	2.259	-48.650

TABELA 10 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Lítio – 6-311+G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.054	0.021	0.076	2.056	-53.264
PW91PW91	-0.050	0.032	0.082	2.241	-49.065
LSDA	-0.077	0.030	0.108	2.926	-33.499
BLYP	-0.058	0.037	0.095	2.574	-41.501
B3PW91	-0.034	0.020	0.054	1.474	-66.493
B1LYP	-0.046	0.022	0.068	1.854	-57.865
BPW91	-0.049	0.033	0.082	2.224	-49.448
B3P86	-0.078	0.005	0.083	2.252	-48.824
BP86	-0.075	0.029	0.104	2.837	-35.533
BHandHLYP	-0.037	0.007	0.044	1.196	-72.807
MPW1PW91	-0.031	0.018	0.048	1.314	-70.148
MPWLYP	-0.059	0.037	0.096	2.600	-40.889
G96PW91	-0.047	0.035	0.081	2.216	-49.640
XAlpha	-0.040	0.043	0.083	2.268	-48.453

TABELA 11 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de lítio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base SVP. A partir do valor da descontinuidade para o lítio reportado na literatura (4.4 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Lítio – SVP para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.058	0.034	0.091	2.489	-43.437
PW91PW91	-0.016	0.043	0.059	1.611	-63.388
LSDA	-0.078	0.043	0.121	3.294	-25.131
BLYP	-0.063	0.053	0.116	3.147	-28.483
B3PW91	-0.031	0.028	0.059	1.610	-63.400
B1LYP	-0.050	0.035	0.085	2.301	-47.698
BPW91	-0.032	0.042	0.074	2.019	-54.111
B3P86	-0.080	0.013	0.093	2.525	-42.621
BP86	-0.078	0.041	0.119	3.240	-26.374
BHandHLYP	-0.038	0.018	0.056	1.514	-65.596
MPW1PW91	-0.010	0.026	0.036	0.976	-77.823
MPWLYP	-0.058	0.053	0.112	3.015	-31.476
G96PW91	0.036	0.041	0.005	0.130	-97.050
XAlpha	-0.001	0.064	0.065	1.759	-60.024

TABELA 12 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Berílio – 6-31G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV *)	Erros percentuais
B3LYP	-0.036	0.148	0.184	5.013	-12.054
PW91PW91	-0.062	0.168	0.230	6.256	9.753
LSDA	-0.063	0.173	0.237	6.443	13.028
BLYP	-0.056	0.179	0.236	6.410	12.451
B3PW91	-0.037	0.141	0.179	4.862	-14.699
B1LYP	-0.024	0.147	0.172	4.673	-18.021
BPW91	-0.062	0.178	0.240	6.537	14.685
B3P86	-0.056	0.124	0.180	4.905	-13.949
BP86	-0.065	0.166	0.231	6.289	10.336
BHandHLYP	0.006	0.116	0.109	2.978	-47.759
MPW1PW91	-0.030	0.135	0.166	4.507	-20.938
MPWLYP	-0.057	0.180	0.236	6.430	12.809
G96PW91	-0.061	0.165	0.226	6.150	7.896
XAlpha	-0.034	0.193	0.227	6.176	8.359

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

TABELA 13 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e os conjuntos de base 6-31G(d) para o átomo neutro e 6-31+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Berílio – 6-31G(d) para o átomo neutro e 6-31+G(d) para o ânion					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV *)	Erros percentuais
B3LYP	-0.036	0.060	0.096	2.622	-53.998
PW91PW91	-0.062	0.070	0.132	3.586	-37.084
LSDA	-0.063	0.070	0.134	3.639	-36.163
BLYP	-0.056	0.077	0.133	3.632	-36.272
B3PW91	-0.037	0.056	0.094	2.552	-55.230
B1LYP	-0.024	0.062	0.086	2.342	-58.906
BPW91	-0.062	0.069	0.131	3.557	-37.600
B3P86	-0.056	0.040	0.096	2.625	-53.950
BP86	-0.065	0.067	0.132	3.582	-37.151
BHandHLYP	0.006	0.046	0.040	1.084	-80.981
MPW1PW91	-0.030	0.054	0.084	2.280	-59.999
MPWLYP	-0.057	0.077	0.134	3.647	-36.010
G96PW91	-0.061	0.068	0.129	3.518	-38.277
XAlpha	-0.034	0.081	0.115	3.134	-45.018

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

TABELA 14 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-31+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Berílio – 6-31+G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.050	0.060	0.111	3.012	-47.152
PW91PW91	-0.073	0.070	0.143	3.889	-31.770
LSDA	-0.074	0.070	0.145	3.939	-30.892
BLYP	-0.069	0.077	0.146	3.963	-30.482
B3PW91	-0.049	0.056	0.106	2.872	-49.606
B1LYP	-0.040	0.062	0.102	2.780	-51.234
BPW91	-0.071	0.069	0.140	3.807	-33.217
B3P86	-0.067	0.040	0.107	2.923	-48.723
BP86	-0.075	0.067	0.141	3.847	-32.515
BHandHLYP	-0.016	0.046	0.062	1.694	-70.282
MPW1PW91	-0.044	0.054	0.098	2.659	-53.344
MPWLYP	-0.071	0.077	0.148	4.026	-29.374
G96PW91	-0.068	0.068	0.136	3.693	-35.217
XAlpha	-0.049	0.081	0.130	3.533	-38.015

TABELA 15 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio a utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Berílio – 6-311G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.050	0.104	0.154	4.203	-26.257
PW91PW91	-0.074	0.120	0.193	5.261	-7.695
LSDA	-0.076	0.123	0.199	5.411	-5.070
BLYP	-0.069	0.131	0.200	5.444	-4.497
B3PW91	-0.049	0.098	0.147	3.996	-29.894
B1LYP	-0.039	0.105	0.144	3.912	-31.374
BPW91	-0.072	0.119	0.190	5.180	-9.123
B3P86	-0.068	0.081	0.149	4.050	-28.959
BP86	-0.076	0.118	0.194	5.268	-7.576
BHandHLYP	-0.012	0.078	0.089	2.431	-57.345
MPW1PW91	-0.043	0.093	0.136	3.689	-35.275
MPWLYP	-0.070	0.132	0.202	5.484	-3.786
G96PW91	-0.070	0.117	0.187	5.085	-10.789
XAlpha	-0.049	0.140	0.189	5.140	-9.829

TABELA 16 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e os conjuntos de base 6-311G(d) para o átomo neutro e 6-311+G(d) para o ânion. A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Berílio – 6-311G(d) para o átomo neutro e 6-311+G(d) para o ânion					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.050	0.060	0.110	3.000	-47.362
PW91PW91	-0.074	0.069	0.143	3.886	-31.828
LSDA	-0.076	0.070	0.146	3.977	-30.229
BLYP	-0.069	0.076	0.145	3.957	-30.577
B3PW91	-0.049	0.056	0.105	2.869	-49.659
B1LYP	-0.039	0.062	0.101	2.745	-51.850
BPW91	-0.072	0.068	0.140	3.807	-33.207
B3P86	-0.068	0.041	0.109	2.957	-48.126
BP86	-0.076	0.066	0.142	3.866	-32.181
BHandHLYP	-0.012	0.046	0.058	1.573	-72.406
MPW1PW91	-0.043	0.054	0.096	2.624	-53.965
MPWLYP	-0.070	0.077	0.147	3.998	-29.851
G96PW91	-0.070	0.067	0.137	3.723	-34.687
XAlpha	-0.049	0.080	0.128	3.496	-38.669

TABELA 17 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base 6-311+G(d). A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Berílio – 6-311+G(d) para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.053	0.060	0.113	3.069	-46.154
PW91PW91	-0.075	0.069	0.144	3.930	-31.059
LSDA	-0.077	0.070	0.147	4.010	-29.641
BLYP	-0.056	0.076	0.133	3.616	-36.568
B3PW91	-0.051	0.056	0.107	2.919	-48.794
B1LYP	-0.042	0.062	0.104	2.832	-50.322
BPW91	-0.073	0.068	0.141	3.835	-32.725
B3P86	-0.069	0.041	0.110	2.992	-47.501
BP86	-0.077	0.066	0.143	3.894	-31.685
BHandHLYP	-0.018	0.046	0.064	1.735	-69.561
MPW1PW91	-0.045	0.054	0.099	2.694	-52.728
MPWLYP	-0.072	0.077	0.149	4.065	-28.677
G96PW91	-0.069	0.067	0.137	3.715	-34.831
XAlpha	-0.051	0.080	0.131	3.563	-37.490

TABELA 18 – Cálculo da descontinuidade para o átomo de berílio utilizando a nova proposta apresentada, através de 14 funcionais da DFT e o conjunto de base SVP. A partir do valor da descontinuidade para o berílio reportado na literatura (5.7 eV), foram calculados também os respectivos desvios percentuais

Berílio – SVP para o ânion e para o átomo neutro					
Funcionais	Átomo Neutro: valores de energia do LUMO (E_H)	Ânion: valores de energia do HOMO (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)	Erros percentuais
B3LYP	-0.052	0.107	0.159	4.326	-24.099
PW91PW91	-0.077	0.125	0.202	5.490	-3.690
LSDA	-0.078	0.128	0.206	5.606	-1.647
BLYP	-0.071	0.136	0.207	5.628	-1.255
B3PW91	-0.052	0.101	0.153	4.152	-27.159
B1LYP	-0.041	0.107	0.148	4.019	-29.498
BPW91	-0.074	0.124	0.198	5.399	-5.275
B3P86	-0.070	0.084	0.154	4.184	-26.591
BP86	-0.078	0.123	0.201	5.464	-4.134
BHandHLYP	-0.013	0.078	0.091	2.464	-56.772
MPW1PW91	-0.045	0.096	0.141	3.842	-32.596
MPWLYP	-0.072	0.136	0.208	5.670	-0.525
G96PW91	-0.072	0.123	0.195	5.302	-6.984
XAlpha	-0.051	0.146	0.197	5.360	-5.962

Observando as TABELAS 5-7 (para o átomo de Li) e 12-14 (para o átomo de berílio), pode-se observar que o uso da função de base 6-31G(d) para os átomos neutros Li e Be e para seus ânions (TABELAS 5 e 12) foi bastante superior que os outros dois esquemas [6-31G(d) para átomos neutros e 6-31+G(d) para ânions – TABELAS 6 e 13, ou 6-31+G(d) para átomos neutros e ânions – TABELAS 7 e 14], para todos os funcionais testados, sendo que o esquema 6-31+G(d) foi ligeiramente superior ao esquema 6-31G(d) para átomos neutros e 6-31+G(d) para ânions. Assim, como o esquema com a base 6-31G(d) mostrou-se superior aos outros dois esquemas nos resultados apresentados para Li e Be, ele será o único mantido entre os três para comparações com outras funções de base.

Com relação ao esquema 6-311+G(d) para a obtenção do HOMO dos ânions e LUMO dos átomos neutros (necessários ao cálculo da descontinuidade), para Li e Be (TABELAS 9 e 16 respectivamente), e ao esquema 6-311G(d,p) para átomos de Li e Be neutros e 6-311+G(d) para seus ânions (TABELAS 10 e 17), os resultados são praticamente equivalentes, com ligeira superioridade para o uso da 6-311+G(d) para os átomos neutros e os ânions. No entanto, o uso da base 6-311G(d) para Li e Be neutros e para seus ânions (TABELAS 8 e 15) mostrou-se bem mais eficiente que os outros dois esquemas anteriores.

As TABELAS 11 e 18 apresentam os resultados para Li e Be, respectivamente, da descontinuidade calculada através dos quatorze funcionais citados na base SVP. Os erros percentuais mostrados por esta base, especialmente nos funcionais LSDA, BLYP, BP86 e MPWLYP, foram muito bons (entre 25.131% e 31.476% para o átomo de Li, e entre 0.525% e 4.134% para o átomo de Be), considerando o conjunto de erros apresentados por outros esquemas de base.

Uma vez selecionados os conjuntos de base que melhor reproduzem a descontinuidade reportada na literatura para Li e Be [6-31G(d), 6-311G(d) e SVP], serão selecionados três dos melhores funcionais no cálculo da descontinuidade, para os mesmos átomos, para cada uma das três bases. Os resultados são apresentados a seguir, na TABELA 19.

TABELA 19 – Melhores desvios obtidos para a descontinuidade, para Li e Be, utilizando os conjuntos de base 6-31G(d), 6-311G(d) e SVP

Funções de base Desvios	6-31G(d)		6-311G(d)		SVP	
Melhores desvios para Li	LSDA	-10.857	LSDA	-22.181	LSDA	-25.131
	BP86	-13.640	BP86	-24.222	BP86	-26.374
	BLYP	-17.648	BLYP	-27.450	BLYP	-28.483
	MPWLYP	-18.186	MPWLYP	-27.988	MPWLYP	-31.476
Melhores desvios para Be	G96PW91	7.896	MPWLYP	-3.786	MPWLYP	-0.525
	XAlpha	8.359	BLYP	-4.497	BLYP	-1.255
	PW91PW91	9.753	LSDA	-5.070	LSDA	-1.647
	BP86	10.336	BP86	-7.576	PW91PW91	-3.690
	B3LYP	-12.054	PW91PW91	-7.695	BP86	-4.134
Melhores desvios absolutos para Li + Be	LSDA	23.885	LSDA	27.251	LSDA	26.778
	BP86	23.976	MPWLYP	31.774	BLYP	29.738
	XAlpha	29.835	BP86	31.798	BP86	30.508
	BLYP	30.099	BLYP	31.947	MPWLYP	32.001

A partir da TABELA 19 pode-se observar que para o Li os quatro melhores funcionais na estimativa da descontinuidade são LSDA, BP86, BLYP e MPWLYP, nesta ordem, para as três bases selecionadas ²¹. Para o Be, nas bases 6-311G(d) e SVP, os cinco melhores funcionais para o cálculo da descontinuidade são: MPWLYP, BLYP, LSDA, BP86 e PW91PW91. Para a base 6-31G(d), os cinco melhores funcionais são: G96PW91, XAlpha, PW91PW91, BP86 e B3LYP (nesta ordem). Analisando as três bases, apenas o funcional BP86 é comum entre os cinco melhores funcionais para o Be. Em adição, os cinco melhores funcionais para o Be, na base 6-31G(d) apresentam maiores desvios absolutos (7.896, 8.359, 9.753, 10.336 e 12.054) que os cinco melhores funcionais nas bases 6-311G(d) e SVP – 3.786, 4.497, 5.070, 7.576 e 7.695 para 6-311G(d) e 0.525, 1.255, 1.647, 3.690 e 4.134 para SVP, sendo que para o Be a SVP apresentou os melhores desvios entres as três bases.

²¹ Pode parecer surpreendente que a LSDA dê resultados melhores que funcionais mais sofisticados, como o BLYP, mas se deve lembrar que esses funcionais foram construídos para dar boas energias, não considerando afinidades eletrônicas e descontinuidades. Portanto, um funcional supostamente melhor pode levar a resultados piores para grandezas para as quais eles não foram construídos.

Somando agora os erros encontrados para o Li e Be, e analisando os quatro melhores funcionais para o cálculo da descontinuidade para Li e Be, observa-se que a LSDA ocupa a primeira posição para os três conjuntos de base estudados, com a 6-31G(d) fornecendo os menores desvios [23.885 contra 27.251 para a 6-311G(d) e 26.778 para a SVP]. Também se pode observar que os funcionais BP86 e BLYP aparecem entre os quatro melhores funcionais para Li e Be, para os três conjuntos de base. O funcional MPWLYP está entre os quatro melhores para as bases 6-311G(d) e SVP, e o XAlpha aparece apenas para a 6-31G(d).

No entanto, de modo geral observa-se um melhor desempenho dos funcionais LSDA, BP86 e BLYP com as bases selecionadas, e por este motivo eles foram escolhidos para o cálculo da descontinuidade para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica. Analisando os desvios para Li e Be listados na TABELA 19, pode-se observar que a base 6-31G(d) apresenta os melhores resultados, seguida da SVP e da 6-311G(d). A 6-31G(d) foi a melhor base entre as três na descrição da descontinuidade do Li, no entanto foi a pior para descrever o Be. Como as bases 6-311G(d) e 6-31G(d) apresentam características matemáticas semelhantes, uma dentre elas foi escolhida. Em razão de nos desvios da base 6-31G(d) para Li e Be estar presente o funcional de troca XAlpha, preferiu-se escolher a base 6-311G(d) para os cálculos da descontinuidade para os trinta e seis átomos (H-Kr). Além da 6-311G(d), também a SVP mostrou ser muito adequada para cálculos da descontinuidade dos trinta e seis átomos. Embora a SVP foi a melhor base para descrever o Be, foi a pior para descrever Li, mas foi a intermediária para descrever os dois conjuntamente. Como apresenta características matemáticas ligeiramente diferentes das outras duas, a SVP também foi escolhida por possibilitar uma melhor exploração da nova metodologia para o cálculo da descontinuidade. No entanto,

embora cálculos da descontinuidade para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica tenham sido realizados com tal base, os resultados não serão apresentados nesta tese^{22 23}.

O conjunto de base 6-311G(d) acrescenta uma função de polarização d para átomos da primeira e segunda linha da tabela periódica e uma função f para a primeira linha de átomos de transição. O conjunto 6-311G(d,p) mantém este esquema, porém adiciona funções p ao hidrogênio. Sendo assim, no intervalo dos átomos utilizados neste trabalho, hidrogênio a criptônio (H a Kr), a diferença entre o conjunto de base 6-311G(d) e o 6-311G(d,p) é sentida apenas com relação ao hidrogênio. Para os átomos de lítio e berílio os resultados são os mesmos com a utilização dessas bases, porém para o átomo de hidrogênio, o qual será utilizado nas próximas seções (tanto nos cálculos atômicos como para os moleculares, uma vez que ele é constituinte dos fragmentos de polímeros), os resultados são ligeiramente diferentes com as duas bases. Sendo assim, de agora em diante, só será feita referência ao conjunto de base 6-311G(d,p) no lugar do 6-311G(d).

²² Os resultados dos cálculos com os funcionais BLYP, LSDA e BP86 utilizando o conjunto de base SVP para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica foram concluídos e são bastante semelhantes àqueles com a base 6-311G(d,p); no entanto não serão apresentados na presente tese em razão de a base SVP possuir um esquema de contração inferior à 6-311G(d,p) (é uma base “menor” que a 6-311G(d,p)), o que impediria uma boa interpretação da equação da descontinuidade principalmente porque esta envolve espécies aniônicas, as quais são melhor descritas por bases maiores; a base SVP, no entanto, foi utilizada pelo nosso grupo para que nós tivéssemos uma confirmação da tendência dos resultados mostrada pelo conjunto de base 6-311G(d,p). Como a tendência das duas bases foi a mesma, apenas a 6-311G(d,p) foi mantida para avaliação dos resultados.

²³ Ressalta-se que foram realizados cálculos para os vinte primeiros átomos da tabela periódica com a base 6-31G(d) nos funcionais B3LYP, PW91PW91, LSDA, BP86 e BLYP. Também para a 6-311G(d,p), além de realizados cálculos para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica nos funcionais LSDA, BP86 e BLYP, foram realizados cálculos nos funcionais B3LYP e PW91PW91 para os vinte primeiros átomos.

4.2 Cálculo da descontinuidade para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica

Com base nas conclusões acima, serão apresentados a seguir cálculos da descontinuidade (em Hartrees e em eV) para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica com os funcionais LSDA, BLYP e BP86 na base 6-311G(d,p) – TABELAS 21-23. As TABELAS 21-23 apresentam ainda os valores das energias (em Hartrees) dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, necessários ao cálculo da descontinuidade. As FIGURAS 5-7 mostram os gráficos dos valores da descontinuidade (em eV) calculados com os 3 funcionais selecionados e na base 6-311G(d,p) em função do número atômico. A TABELA 20 lista as multiplicidades dos átomos neutros e ânions utilizadas nos cálculos. É importante ressaltar que muitos dos ânions utilizados neste trabalho são bastante instáveis, ou seja, são ânions de átomos os quais não aceitam com facilidade elétrons adicionais em sua camada eletrônica (ou seja, átomos que possuem baixa afinidade eletrônica). Entre estes ânions, estão os ânions de He, Be, N, Ne, Mg, Ar, Mn, Zn e Kr.

TABELA 20 – Multiplicidades dos átomos neutros e ânions utilizadas nos cálculos

Z	Átomos neutros		Configuração eletrônica	Multiplicidade	Ânions	Configuração eletrônica	Multiplicidade
1	Hidrogênio	H	1s ¹	2	H	1s ²	1
2	Hélio	He	1s ²	1	*He	[He] 2s ¹	2
3	Lítio	Li	[He] 2s ¹	2	Li	[He] 2s ²	1
4	Berílio	Be	[He] 2s ²	1	*Be	[He] 2s ² 2p ¹	2
5	Boro	B	[He] 2s ² 2p ¹	2	B	[He] 2s ² 2p ²	3
6	Carbono	C	[He] 2s ² 2p ²	3	C	[He] 2s ² 2p ³	4
7	Nitrogênio	N	[He] 2s ² 2p ³	4	*N	[He] 2s ² 2p ⁴	3
8	Oxigênio	O	[He] 2s ² 2p ⁴	3	O	[He] 2s ² 2p ⁵	2
9	Flúor	F	[He] 2s ² 2p ⁵	2	F	[He] 2s ² 2p ⁶	1
10	Neônio	Ne	[He] 2s ² 2p ⁶	1	*Ne	[He] 3s ¹	2
11	Sódio	Na	[Ne] 3s ¹	2	Na	[Ne] 3s ²	1
12	Magnésio	Mg	[Ne] 3s ²	1	*Mg	[Ne] 3s ² 3p ¹	2
13	Alumínio	Al	[Ne] 3s ² 3p ¹	2	Al	[Ne] 3s ² 3p ²	3
14	Silício	Si	[Ne] 3s ² 3p ²	3	Si	[Ne] 3s ² 3p ³	4
15	Fósforo	P	[Ne] 3s ² 3p ³	4	P	[Ne] 3s ² 3p ⁴	3
16	Enxofre	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴	3	S	[Ne] 3s ² 3p ⁵	2
17	Cloro	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵	2	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁶	1
18	Argônio	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶	1	*Ar	[Ar] 4s ¹	2
19	Potássio	K	[Ar] 4s ¹	2	K	[Ar] 4s ²	1
20	Cálcio	Ca	[Ar] 4s ²	1	Ca	[Ar] 3d ¹ 4s ²	2
21	Escândio	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	2	Sc	[Ar] 3d ² 4s ²	3
22	Titânio	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	3	Ti	[Ar] 3d ³ 4s ²	4
23	Vanádio	V	[Ar] 3d ³ 4s ²	4	V	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	7
24	Cromo	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	7	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	6
25	Manganês	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	6	*Mn	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	5
26	Ferro	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	5	Fe	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	4
27	Cobalto	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	4	Co	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	3
28	Níquel	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	3	Ni	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	2
29	Cobre	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	2	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	1
30	Zinco	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	1	*Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	2
31	Gálio	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	2	Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	3
32	Germânio	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	3	Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	4
33	Arsênio	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	4	As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3
34	Selênio	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	3	Se	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	2
35	Bromo	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	2	Br	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	1
36	Criptônio	Kr	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	1	*Kr	[Kr] 5s ¹	2

* Ânions instáveis

TABELA 21 – Cálculo da descontinuidade para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema LSDA/6-311G(d,p)

LSDA / 6-311G(d,p)				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os ânions (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV *)
Hidrogênio	-0.093	0.140	0.233	6.340
Hélio	0.615	1.005	0.390	10.622
Lítio	-0.077	0.048	0.126	3.424
Berílio	-0.076	0.123	0.199	5.411
Boro	-0.140	0.143	0.283	7.696
Carbono	-0.216	0.146	0.362	9.861
Nitrogênio	-0.148	0.241	0.389	10.580
Oxigênio	-0.247	0.218	0.465	12.654
Flúor	-0.357	0.188	0.545	14.837
Neônio ♦	1.065	1.517	0.452	12.302
Sódio	-0.082	0.047	0.129	3.505
Magnésio	-0.050	0.089	0.139	3.776
Alumínio	-0.107	0.073	0.180	4.892
Silício ♦	-0.168	0.066	0.234	6.368
Fósforo ♦	-0.154	0.083	0.237	6.440
Enxofre ♦♦	-0.227	0.050	0.277	7.543
Cloro ♦	-0.310	0.019	0.329	8.947
Argônio	0.318	0.550	0.232	6.308
Potássio	-0.075	0.036	0.111	3.007
Cálcio ♦	-0.053	0.055	0.108	2.949
Escândio	-0.125	0.198	0.323	8.782
Titânio	-0.160	0.190	0.350	9.522
Vanádio	-0.168	0.239	0.407	11.067
Cromo	-0.074	0.174	0.248	6.739
Manganês	-0.119	0.293	0.412	11.204
Ferro	-0.182	0.265	0.447	12.170
Cobalto ♦	-0.205	0.247	0.452	12.300
Níquel ♦♦	-0.245	0.250	0.494	13.449
Cobre ♦	-0.151	0.203	0.355	9.647
Zinco	0.114	0.275	0.161	4.389
Gálio	-0.107	0.073	0.181	4.914
Germânio ♦	-0.166	0.061	0.227	6.178
Arsênio ♦	-0.149	0.098	0.247	6.712
Selênio ♦	-0.215	0.061	0.276	7.506
Bromo ♦	-0.286	0.023	0.309	8.405
Criptônio	0.260	0.466	0.206	5.615

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

♦ Uso de QC (convergência quadrática) para convergência no átomo neutro

♦♦ Uso de QC para convergência no ânion

TABELA 22 – Cálculo da descontinuidade para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema BLYP/6-311G(d,p)

BLYP / 6-311G(d,p)				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os ânions (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV *)
Hidrogênio	0.054	0.145	0.091	2.481
Hélio	0.599	0.992	0.393	10.689
Lítio	-0.060	0.057	0.117	3.192
Berílio	-0.069	0.131	0.200	5.444
Boro	-0.122	0.154	0.276	7.504
Carbono	-0.188	0.161	0.350	9.514
Nitrogênio	-0.148	0.242	0.390	10.608
Oxigênio	-0.227	0.226	0.453	12.323
Flúor	-0.323	0.201	0.524	14.265
Neônio	1.075	1.517	0.441	12.010
Sódio	-0.073	0.056	0.129	3.506
Magnésio	-0.043	0.097	0.140	3.808
Alumínio	-0.093	0.083	0.177	4.820
Silício	-0.150	0.079	0.229	6.242
Fósforo	-0.147	0.089	0.237	6.442
Enxofre	-0.214	0.059	0.273	7.420
Cloro	-0.290	0.031	0.321	8.738
Argônio	0.320	0.555	0.235	6.385
Potássio	-0.066	0.045	0.111	3.029
Cálcio ♦	-0.046	0.063	0.109	2.961
Escândio	-0.109	0.203	0.312	8.498
Titânio	-0.133	0.216	0.349	9.497
Vanádio ♦	-0.163	0.257	0.421	11.447
Cromo	-0.067	0.192	0.259	7.044
Manganês	-0.105	0.299	0.405	11.009
Ferro	-0.154	0.268	0.422	11.477
Cobalto ♦	-0.173	0.255	0.428	11.647
Níquel ♦	-0.167	0.268	0.434	11.817
Cobre	-0.155	0.220	0.376	10.219
Zinco	0.117	0.284	0.167	4.540
Gálio	-0.095	0.084	0.179	4.875
Germânio	-0.150	0.075	0.224	6.099
Arsênio	-0.141	0.106	0.247	6.732
Selênio ♦	-0.203	0.072	0.275	7.488
Bromo	-0.267	0.036	0.302	8.226
Criptônio	0.26	0.472	0.210	5.704

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

♦ Uso de QC para convergência no átomo neutro

♦ Uso de QC para convergência no ânion

TABELA 23 – Cálculo da descontinuidade para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a nova proposta apresentada, no esquema BP86/6-311G(d,p)

BP86 / 6-311G(d,p)				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os ânions (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV *)
Hidrogênio	-0.039	0.134	0.173	4.713
Hélio	0.613	0.984	0.371	10.083
Lítio	-0.077	0.045	0.123	3.334
Berílio	-0.076	0.118	0.194	5.268
Boro	-0.131	0.140	0.271	7.372
Carbono	-0.201	0.146	0.346	9.420
Nitrogênio	-0.146	0.230	0.376	10.239
Oxigênio	-0.228	0.214	0.442	12.032
Flúor	-0.327	0.189	0.517	14.057
Neônio	1.074	1.505	0.432	11.743
Sódio	-0.077	0.044	0.121	3.305
Magnésio	-0.052	0.083	0.135	3.679
Alumínio	-0.104	0.070	0.174	4.732
Silício	-0.162	0.064	0.226	6.162
Fósforo	-0.149	0.078	0.228	6.193
Enxofre	-0.217	0.048	0.265	7.214
Cloro	-0.296	0.019	0.315	8.576
Argônio	0.326	0.541	0.216	5.874
Potássio	-0.074	0.034	0.108	2.937
Cálcio	-0.055	0.051	0.106	2.885
Escândio	-0.111	0.190	0.302	8.208
Titânio	-0.145	0.200	0.345	9.399
Vanádio *	-0.177	0.248	0.425	11.569
Cromo	-0.067	0.173	0.240	6.541
Manganês	-0.111	0.279	0.390	10.609
Ferro	-0.148	0.263	0.410	11.168
Cobalto *	-0.181	0.242	0.423	11.513
Níquel	-0.166	0.254	0.420	11.424
Cobre	-0.149	0.206	0.355	9.650
Zinco	0.116	0.271	0.155	4.214
Gálio	-0.103	0.071	0.174	4.727
Germânio	-0.160	0.060	0.220	5.981
Arsênio	-0.143	0.094	0.237	6.458
Selênio	-0.207	0.060	0.267	7.252
Bromo	-0.275	0.023	0.298	8.098
Criptônio	0.266	0.458	0.192	5.224

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

* Uso de QC para convergência no átomo neutro

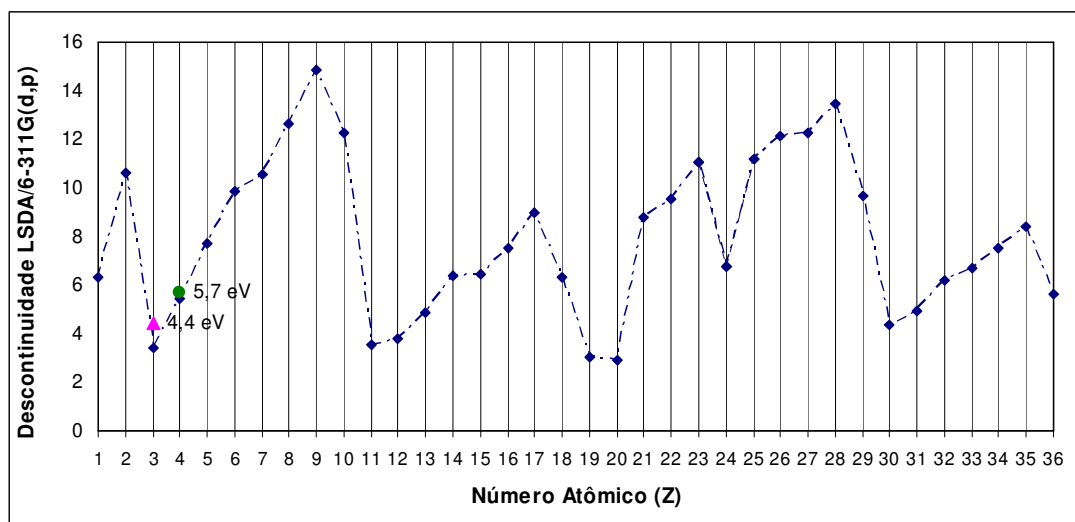


FIGURA 5 – Gráfico da descontinuidade (eV) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculada com o esquema LSDA/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).

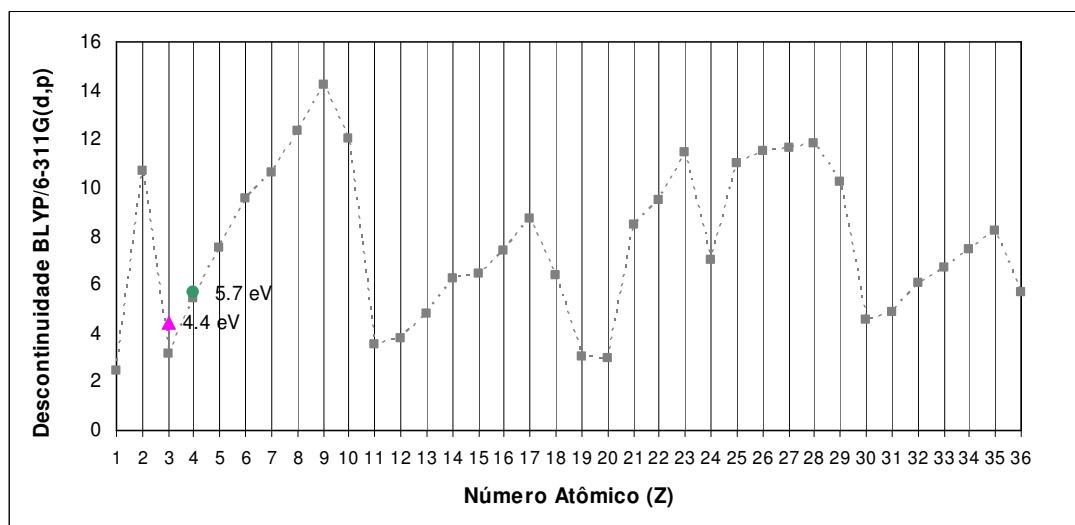


FIGURA 6 – Gráfico da descontinuidade (eV) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculada com o esquema BLYP/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).

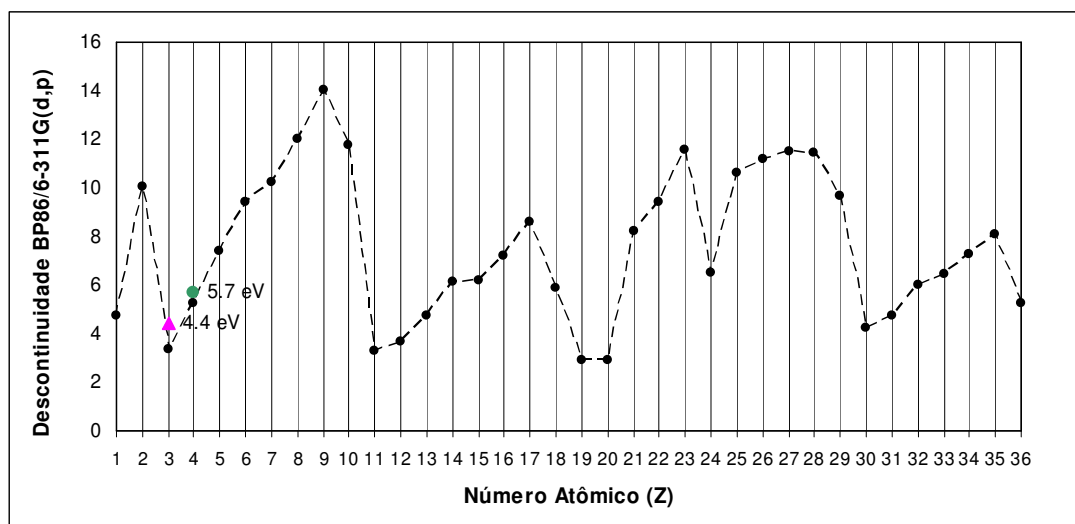


FIGURA 7 – Gráfico da descontinuidade (eV) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculada com o esquema BP86/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).

Comparando-se as três curvas (FIGURAS 5-7), pode-se observar que os resultados obtidos com os três funcionais na base 6-311G(d,p) são bastante semelhantes entre si. A FIGURA 8, a qual mostra as três curvas sobrepostas, confirma essa tendência, o que permite concluir que existe uma fraca dependência entre os resultados apresentados para o cálculo da descontinuidade e o funcional utilizado (LSDA, BP86 e BLYP). Para os três funcionais estudados, percebe-se que as maiores diferenças entre eles estão no início das curvas onde se tem os valores da descontinuidade calculados para o átomo de H²⁴; ainda, para os átomos de números atômicos 25-28 (Mn, Fe, Co e Ni) observa-se que a curva da LSDA (traçada graficamente na FIGURA 8 com - - ♦ - -) difere um pouco das outras duas (BP86 e BLYP). Ainda a partir das curvas construídas, observa-se que a descontinuidade

²⁴ Esta diferença pode ser explicada em grande parte devido ao efeito de auto-interação, o qual é mais sentido para átomos hidrogenóides em razão destes possuírem apenas um elétron. O erro da auto-interação se manifesta de forma diferente dependendo da aproximação utilizada ao funcional de troca e correlação, e daí a diferença nos resultados observados nesta tese. Conforme exposto da seção 2.5, o funcional de correlação LYP, para cálculos com hidrogênio, mostrou produzir o correto resultado da energia de correlação zero para seu único elétron. Sob este aspecto, o funcional LYP mostra-se superior aos outros dois, LSDA e BP86. No entanto, nada pode ser concluído a respeito de qual destes três funcionais é o mais adequado para o cálculo da descontinuidade do hidrogênio, uma vez que não se tem dados na literatura sobre a descontinuidade deste átomo, para efeito de comparação.

apresenta uma certa periodicidade, com intervalos crescentes que vão dos átomos de Li ao F, do Na ao Cl, e do Ca ao Co. Neste último intervalo observa-se que no átomo de cromo a curva faz uma inflexão, mostrando ou uma tendência na descontinuidade do cromo diferente da descontinuidade dos demais átomos vizinhos (Ca ao Co), ou uma incapacidade dos métodos teóricos em estimar corretamente a descontinuidade para o cromo.

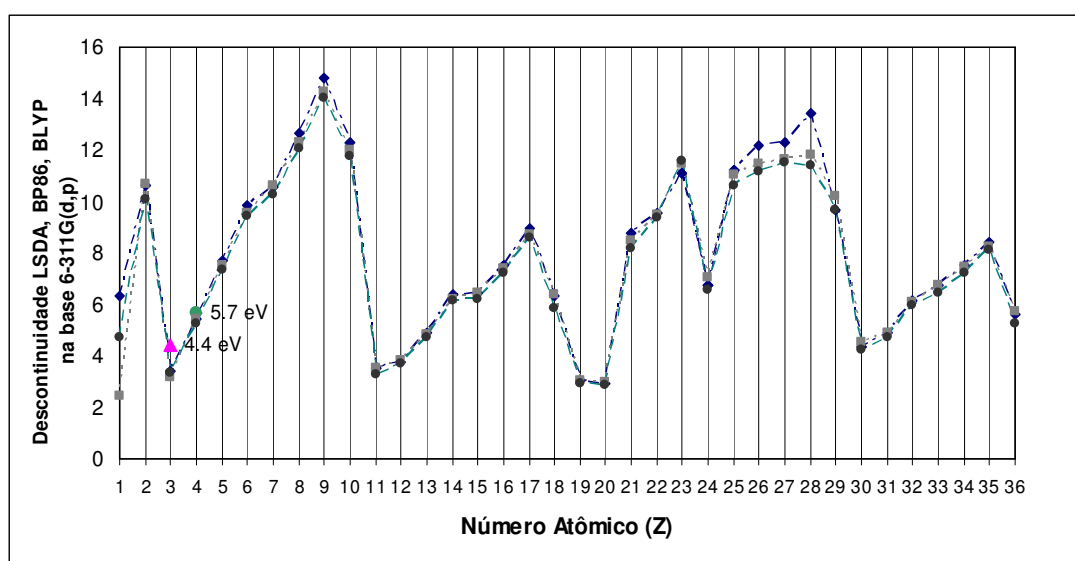


FIGURA 8 – Sobreposição das curvas da descontinuidade (eV) calculadas para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, obtidas com os funcionais LSDA, BP86 e BLYP, na base 6-311G(d,p). Legenda: LSDA: - - ♦ - - , BP86: — • — , e BLYP: --- ■ ---.

Além da curva da descontinuidade calculada através da equação (50), calculou-se o *gap* Kohn-Sham (KS) utilizando-se a equação (48) para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica, com os funcionais BLYP, BP86 e LSDA na base 6-311G(d,p). Segundo a equação (48), o *gap* KS é calculado como a diferença entre o LUMO e o HOMO dos átomos neutros. Nestes cálculos, portanto, não são consideradas as espécies aniônicas. As TABELAS 24-26 apresentam os valores das energias do HOMO dos átomos neutros para os trinta e seis primeiros átomos da

tabela periódica, para os funcionais LSDA, BLYP e BP86 respectivamente, além de re-apresentar os valores das energias do LUMO para os mesmos átomos. A TABELA 27 re-apresenta os valores dos *gaps* Kohn-Sham (KS) em eV obtidos para os funcionais BLYP, BP86 e LSDA, além de re-apresentar os valores da descontinuidade (em eV), para efeito de comparação. Também nas FIGURAS 9-11, para comparação, o *gap* KS foi graficamente representado com a descontinuidade – funcionais LSDA, BLYP e BP86 respectivamente (o *gap* KS está representado em preto nas três figuras). Conforme já comentado na seção 2.6, o *gap* calculado através da DFT seria igual ao *gap* KS somado a uma correção, a descontinuidade (equação 41). De acordo com a TABELA 27 e FIGURAS 9-11 pode-se observar que a correção representada pela descontinuidade é bastante significativa, em comparação com os valores obtidos para o *gap* KS (*gap* não corrigido), pois os valores da descontinuidade são da mesma ordem de grandeza do *gap* KS. Observando as FIGURAS 9-11 nota-se ainda que as curvas da descontinuidade e do *gap* KS são muito diferentes entre si, além de a curva do *gap* KS não apresentar periodicidade, diferentemente da curva da descontinuidade.

TABELA 24 – Cálculo do *gap* Kohn-Sham (KS) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a equação (48), no esquema LSDA/6-311G(d,p)

LSDA / 6-311G(d,p)				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E _H)	Valores de energia do HOMO para os átomos neutros (E _H)	Gap KS (em E _H)	Gap KS (em eV *)
Hidrogênio	-0.093	-0.268	0.174	4.745
Hélio	0.615	-0.566	1.180	32.122
Lítio	-0.077	-0.116	0.039	1.053
Berílio	-0.076	-0.205	0.129	3.518
Boro	-0.140	-0.147	0.007	0.186
Carbono	-0.216	-0.219	0.002	0.067
Nitrogênio	-0.148	-0.300	0.152	4.135
Oxigênio	-0.247	-0.255	0.008	0.208
Flúor	-0.357	-0.358	0.001	0.021
Neônio	1.065	-0.471	1.537	41.811
Sódio	-0.082	-0.113	0.031	0.855
Magnésio	-0.050	-0.175	0.125	3.404
Alumínio	-0.107	-0.110	0.003	0.088
Silício *	-0.168	-0.167	-0.001	-0.036
Fósforo	-0.154	-0.234	0.080	2.164
Enxofre *	-0.227	-0.226	-0.002	-0.046
Cloro *	-0.310	-0.303	-0.006	-0.172
Argônio	0.318	-0.380	0.698	18.997
Potássio	-0.075	-0.096	0.022	0.593
Cálcio	-0.053	-0.141	0.088	2.405
Escândio	-0.125	-0.121	-0.004	-0.100
Titânio	-0.160	-0.152	-0.008	-0.205
Vanádio	-0.168	-0.149	-0.019	-0.510
Cromo	-0.074	-0.050	-0.024	-0.665
Manganês	-0.119	-0.163	0.044	1.204
Ferro	-0.182	-0.163	-0.019	-0.522
Cobalto *	-0.205	-0.184	-0.021	-0.570
Níquel *	-0.245	-0.193	-0.052	-1.408
Cobre *	-0.151	-0.141	-0.010	-0.272
Zinco	0.114	-0.209	0.323	8.792
Gálio	-0.107	-0.109	0.002	0.044
Germânio *	-0.166	-0.162	-0.004	-0.096
Arsênio	-0.149	-0.219	0.070	1.907
Selênio	-0.215	-0.216	0.001	0.035
Bromo *	-0.286	-0.277	-0.009	-0.257
Criptônio	0.260	-0.345	0.604	16.446

* 1 eV = 1 Hartree / 27.2116

* Uso de QC (convergência quadrática) para convergência no átomo neutro

TABELA 25 – Cálculo do *gap* Kohn-Sham (KS) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a equação (48), no esquema BLYP/6-311G(d,p)

BLYP / 6-311G(d,p)				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E _H)	Valores de energia do HOMO para os átomos neutros (E _H)	Gap KS (em E _H)	Gap KS (em eV)
Hidrogênio	0.054	-0.271	0.325	8.832
Hélio	0.599	-0.580	1.179	32.074
Lítio	-0.060	-0.111	0.051	1.395
Berílio	-0.069	-0.200	0.131	3.563
Boro	-0.122	-0.144	0.023	0.614
Carbono	-0.188	-0.210	0.022	0.598
Nitrogênio	-0.148	-0.286	0.138	3.765
Oxigênio	-0.227	-0.258	0.032	0.860
Flúor	-0.323	-0.353	0.030	0.820
Neônio	1.075	-0.460	1.535	41.774
Sódio	-0.073	-0.106	0.034	0.917
Magnésio	-0.043	-0.167	0.124	3.384
Alumínio	-0.093	-0.103	0.010	0.272
Silício	-0.150	-0.157	0.007	0.188
Fósforo	-0.147	-0.221	0.074	2.011
Enxofre	-0.214	-0.222	0.008	0.215
Cloro	-0.290	-0.296	0.005	0.146
Argônio	0.320	-0.370	0.690	18.779
Potássio	-0.066	-0.088	0.022	0.601
Cálcio	-0.046	-0.132	0.087	2.362
Escândio	-0.109	-0.119	0.010	0.270
Titânio	-0.133	-0.144	0.011	0.304
Vanádio *	-0.163	-0.149	-0.015	-0.395
Cromo	-0.067	-0.033	-0.034	-0.934
Manganês	-0.105	-0.157	0.052	1.405
Ferro	-0.154	-0.156	0.002	0.063
Cobalto *	-0.173	-0.175	0.002	0.067
Níquel	-0.167	-0.172	0.006	0.154
Cobre	-0.155	-0.153	-0.003	-0.069
Zinco	0.117	-0.200	0.317	8.632
Gálio	-0.095	-0.101	0.006	0.164
Germânio	-0.150	-0.151	0.002	0.052
Arsênio	-0.141	-0.205	0.064	1.737
Selênio	-0.203	-0.203	0.000	0.007
Bromo	-0.267	-0.267	0.000	0.010
Criptônio	0.26	-0.333	0.596	16.207

* Uso de QC para convergência no átomo neutro

TABELA 26 – Cálculo do *gap* Kohn-Sham (KS) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), utilizando a equação (48), no esquema BP86/6-311G(d,p)

BP86 / 6-311G(d,p)				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os átomos neutros (E_H)	<i>Gap</i> KS (em E_H)	<i>Gap</i> KS (em eV)
Hidrogênio	-0.039	-0.279	0.240	6.533
Hélio	0.613	-0.580	1.193	32.466
Lítio	-0.077	-0.120	0.043	1.162
Berílio	-0.076	-0.209	0.134	3.633
Boro	-0.131	-0.153	0.021	0.584
Carbono	-0.201	-0.221	0.020	0.542
Nitrogênio	-0.146	-0.298	0.152	4.142
Oxigênio	-0.228	-0.267	0.039	1.056
Flúor	-0.327	-0.362	0.034	0.931
Neônio	1.074	-0.468	1.542	41.965
Sódio	-0.077	-0.115	0.037	1.016
Magnésio	-0.052	-0.177	0.125	3.401
Alumínio	-0.104	-0.115	0.011	0.308
Silício	-0.162	-0.170	0.007	0.202
Fósforo	-0.149	-0.235	0.085	2.321
Enxofre	-0.217	-0.230	0.013	0.359
Cloro	-0.296	-0.305	0.009	0.242
Argônio	0.326	-0.379	0.705	19.185
Potássio	-0.074	-0.097	0.023	0.620
Cálcio	-0.055	-0.142	0.087	2.380
Escândio	-0.111	-0.124	0.013	0.343
Titânio	-0.145	-0.152	0.007	0.201
Vanádio *	-0.177	-0.156	-0.021	-0.572
Cromo	-0.067	-0.046	-0.021	-0.575
Manganês	-0.111	-0.163	0.052	1.402
Ferro	-0.148	-0.155	0.007	0.202
Cobalto *	-0.181	-0.182	0.001	0.030
Níquel	-0.166	-0.175	0.008	0.228
Cobre	-0.149	-0.150	0.001	0.030
Zinco	0.116	-0.207	0.323	8.801
Gálio	-0.103	-0.112	0.009	0.255
Germânio	-0.160	-0.164	0.004	0.110
Arsênio	-0.143	-0.220	0.077	2.088
Selênio	-0.207	-0.213	0.006	0.171
Bromo	-0.275	-0.276	0.002	0.050
Criptônio	0.266	-0.343	0.610	16.597

* Uso de QC para convergência no átomo neutro

TABELA 27 – Descontinuidade e *gap* Kohn-Sham (KS) calculados para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H a Kr) com os funcionais BLYP, BP86 e LSDA na base 6-311G(d,p)

	Δ_{xc} (eV) BLYP/ 6-311G(d,p)	<i>Gap</i> KS (eV) BLYP/ 6-311G(d,p)	Δ_{xc} (eV) BP86/ 6-311G(d,p)	<i>Gap</i> KS (eV) BP86/ 6-311G(d,p)	Δ_{xc} (eV) LSDA/ 6-311G(d,p)	<i>Gap</i> KS (eV) LSDA/ 6-311G(d,p)
H	2.481	8.832	4.713	6.533	6.340	4.745
He	10.689	32.074	10.083	32.466	10.622	32.122
Li	3.192	1.395	3.334	1.162	3.424	1.053
Be	5.444	3.563	5.268	3.633	5.411	3.518
B	7.504	0.614	7.372	0.584	7.696	0.186
C	9.514	0.598	9.420	0.542	9.861	0.067
N	10.608	3.765	10.239	4.142	10.580	4.135
O	12.323	0.860	12.032	1.056	12.654	0.208
F	14.265	0.820	14.057	0.931	14.837	0.021
Ne	12.010	41.774	11.743	41.965	12.302	41.811
Na	3.506	0.917	3.305	1.016	3.505	0.855
Mg	3.808	3.384	3.679	3.401	3.776	3.404
Al	4.820	0.272	4.732	0.308	4.892	0.088
Si	6.242	0.188	6.162	0.202	6.368	-0.036
P	6.442	2.011	6.193	2.321	6.440	2.164
S	7.420	0.215	7.214	0.359	7.543	-0.046
Cl	8.738	0.146	8.576	0.242	8.947	-0.172
Ar	6.385	18.779	5.874	19.185	6.308	18.997
K	3.029	0.601	2.937	0.620	3.007	0.593
Ca	2.961	2.362	2.885	2.380	2.949	2.405
Sc	8.498	0.270	8.208	0.343	8.782	-0.100
Ti	9.497	0.304	9.399	0.201	9.522	-0.205
V	11.447	-0.395	11.569	-0.572	11.067	-0.510
Cr	7.044	-0.934	6.541	-0.575	6.739	-0.665
Mn	11.009	1.405	10.609	1.402	11.204	1.204
Fe	11.477	0.063	11.168	0.202	12.170	-0.522
Co	11.647	0.067	11.513	0.030	12.300	-0.570
Ni	11.817	0.154	11.424	0.228	13.449	-1.408
Cu	10.219	-0.069	9.650	0.030	9.647	-0.272
Zn	4.540	8.632	4.214	8.801	4.389	8.792
Ga	4.875	0.164	4.727	0.255	4.914	0.044
Ge	6.099	0.052	5.981	0.110	6.178	-0.096
As	6.732	1.737	6.458	2.088	6.712	1.907
Se	7.488	0.007	7.252	0.171	7.506	0.035
Br	8.226	0.010	8.098	0.050	8.405	-0.257
Kr	5.704	16.207	5.225	16.597	5.615	16.446

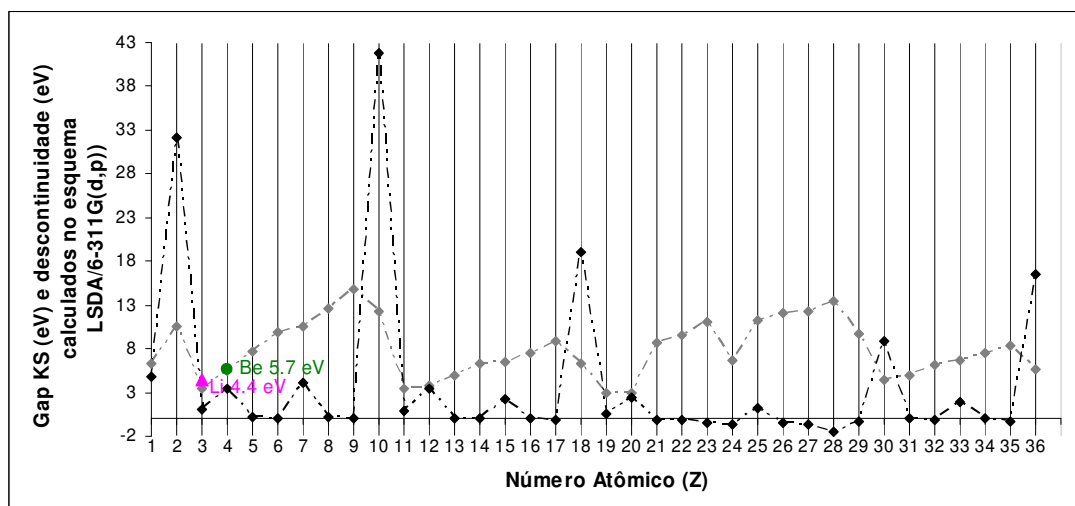


FIGURA 9 – Gráfico do *gap* KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema LSDA/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).

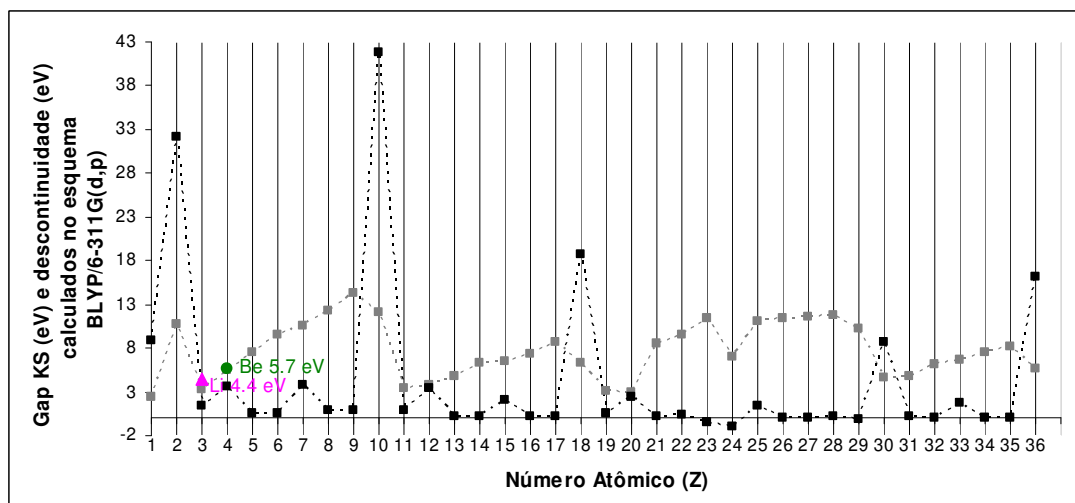


FIGURA 10 – Gráfico do *gap* KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).

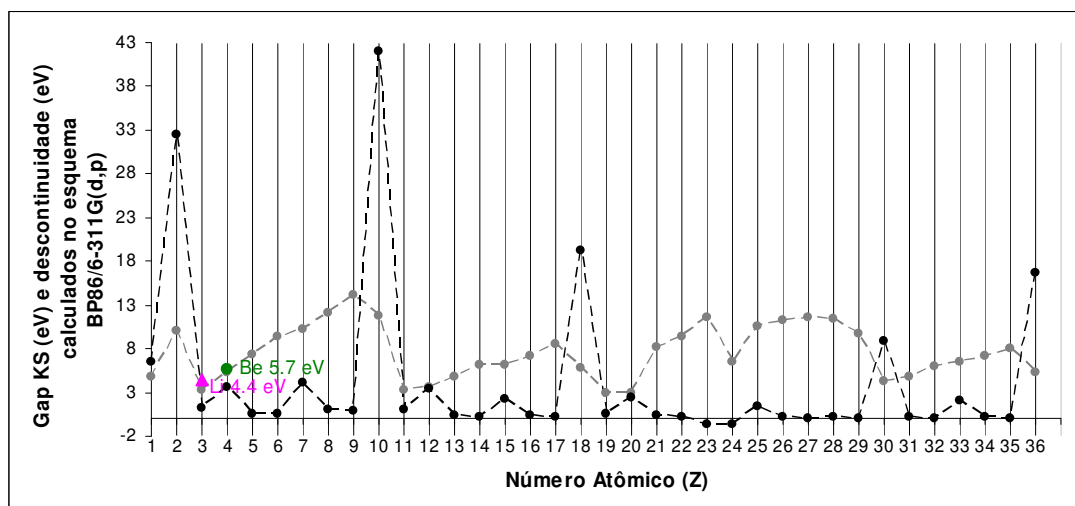


FIGURA 11 – Gráfico do *gap* KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema BP86/6-311G(d,p), em função do número atômico (Z).

Ainda, observando-se a TABELA 27 e a FIGURA 12 é possível notar que os valores do *gap* KS apresentam poucas diferenças entre os funcionais utilizados (LSDA, BP86 e BLYP). Essas poucas alterações entre os três funcionais utilizados apontam para uma baixa dependência do *gap* KS com os funcionais utilizados. No entanto, há uma diferença marcante entre eles que diz respeito à obtenção de valores negativos para o *gap* KS com o funcional LSDA para diversos átomos (S, Cl, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge e Br); deste conjunto de átomos apenas três aparecem com negativo para o *gap* KS com o funcional BLYP (V, Cr, e Cu) e dois com o BP86 (V e Cr).

O fato de os cálculos resultarem em um *gap* KS negativo aponta para uma inconsistência física, uma vez que para que isso aconteça a energia do LUMO do átomo neutro tem de ser mais baixa que a energia do HOMO, o que significaria que o LUMO estaria sendo preenchido antes do HOMO.

A fim de investigar mais esta questão, foram realizados cálculos de *gaps* KS com o programa de malha numérica OPMKS [77] para alguns átomos (S, Sc, Ti, Cr e

Br) no funcional LSDA²⁵. Nenhum dos cálculos obtidos com o programa OPMKS forneceu valores negativos para o *gap* KS, o que sugere que o problema de se obter *gaps* negativos obtidos com o programa Gaussian 98 pode estar relacionado à função de base utilizada (no caso, a 6-311G(d,p)), e não ao funcional. Esta explicação é reforçada por cálculos de *gap* KS realizados com a base aug-cc-pV5Z utilizando-se o programa Gaussian 98 (parametrizada para átomos até Z=18), onde nenhum valor negativo para tal *gap* foi encontrado. Os cálculos com a base aug-cc-pV5Z serão apresentados na seção 4.4.

É importante ressaltar que o átomo de cromo apresentou valores negativos de *gap* KS em todos os três funcionais utilizados, BP86, BLYP e LSDA, na base 6-311G(d,p). No entanto, ao ser utilizado o programa OPMKS, o *gap* KS obtido para o átomo de cromo não resultou em valor negativo, mas sim num valor próximo a zero.

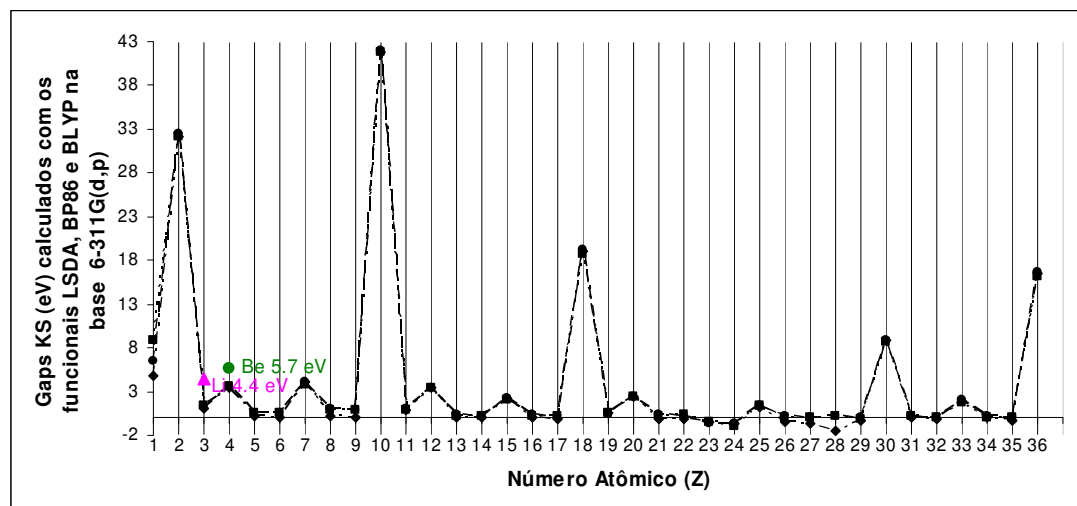


FIGURA 12 – Sobreposição das curvas do *gap* KS (eV) calculadas para os 36 primeiros átomos da tabela periódica, obtidas com os funcionais LSDA, BP86 e BLYP, na base 6-311G(d,p). Legenda: LSDA: - - ♦ - - , BP86: — • — , e BLYP: --- ■ ---.

²⁵ OPMKS é um programa DFT para átomos que resolve a equação KS em uma malha, sem utilizar bases.

4.3 Comparação da curva da descontinuidade para átomos com a curva de diversas propriedades químicas e físicas

Conforme já comentado anteriormente, pode-se observar que as curvas da descontinuidade (obtidas com a utilização dos funcionais LSDA, BLYP e BP86 com a base 6-311G(d,p)) em função dos trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr) mostra-se com certa periodicidade (seção 4.2, FIGURAS 5-8).

Nesta seção serão efetuadas comparações qualitativas das curvas da descontinuidade com as curvas de algumas propriedades químicas e físicas, como a afinidade eletrônica, o potencial de ionização, a eletronegatividade e a dureza. Estas propriedades foram as escolhidas para comparação com a descontinuidade em razão de também poderem ser definidas em função das energias dos orbitais de fronteira (HOMO e/ou LUMO). A correspondência das propriedades PI , AE e descontinuidade com os orbitais de fronteira já foi comentada na seção 2.6 (equações 42, 43 e 50, respectivamente). A mesma correspondência pode ser conseguida para as propriedades eletronegatividade e dureza, uma vez que elas podem ser definidas em função de PI e AE .

A afinidade eletrônica (AE), conforme comentado na seção 2.6 (equação 45), é a energia liberada (e em alguns casos absorvida) quando um elétron é adicionado a um átomo neutro, gasoso, em seu estado fundamental [78, 79], e o potencial de ionização (PI) (seção 2.6, equação 44), por sua vez, é definido como a energia necessária para remover um elétron de um átomo gasoso, isolado, em seu estado fundamental [78, 79].

A eletronegatividade é um parâmetro que foi introduzido por Pauling [80], o qual é definido como a tendência de um átomo em uma molécula de atrair elétrons, ou seja, é a atração que um átomo exerce sobre os elétrons, em uma ligação química

[78, 79, 81]. Uma de suas expressões foi dada por Mulliken, em 1934 [82], como sendo a seguinte relação entre potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE) [82, 83]:

$$\chi = \frac{(PI + AE)}{2}. \quad (60)$$

A dureza de uma espécie química foi introduzida em 1983 por Parr e Pearson [83] e é definida como a diferença entre o potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (AE), dividido por 2:

$$\eta = \frac{(PI - AE)}{2}. \quad (61)$$

A dureza é um índice que reflete a reatividade química de uma espécie: quanto maior o valor de η , mais dura é a espécie química e menos reativa ela é, e vice-versa [84].

Nas FIGURAS 13-16 estão representados graficamente a descontinuidade *versus* a afinidade eletrônica, o potencial de ionização, a eletronegatividade e a dureza, respectivamente. A TABELA 28 lista os valores encontrados na literatura para as quatro propriedades utilizadas na construção das figuras.

TABELA 28 – Valores da afinidade eletrônica (eV), do potencial de ionização (eV), da eletronegatividade (eV) e da dureza (eV), obtidos da literatura

Átomos	Afinidade Eletrônica (eV) [79]	Potencial de Ionização (eV) [79]	Eletronegatividade (eV) [83]	Dureza (eV) [83]
H	0.754	13.598	7.176	6.430
He		24.587		
Li	0.618	5.392	3.005	2.390
Be		9.323		4.500
B	0.280	8.298	4.289	4.010
C	1.262	11.260	6.261	5.000
N		14.534		7.230
O	1.461	13.618	7.540	6.080
F	3.401	17.423	10.412	7.010
Ne		21.565		
Na	0.548	5.139	2.843	2.300
Mg		7.646		3.900
Al	0.433	5.986	3.209	2.770
Si	1.390	8.152	4.771	3.380
P	0.747	10.487	5.617	4.880
S	2.077	10.360	6.219	4.140
Cl	3.613	12.968	8.290	4.680
Ar		15.760		
K	0.502	4.341	2.421	1.920
Ca	0.025	6.113	3.069	4.000
Sc	0.188	6.562	3.375	3.200
Ti	0.079	6.828	3.454	3.370
V	0.525	6.746	3.636	3.100
Cr	0.666	6.767	3.716	3.060
Mn		7.434		3.720
Fe	0.151	7.902	4.027	3.810
Co	0.662	7.881	4.272	3.600
Ni	1.156	7.640	4.398	3.250
Cu	1.235	7.726	4.481	3.250
Zn		9.394		4.940
Ga	0.430	5.999	3.215	2.900
Ge	1.233	7.899	4.566	3.400
As	0.814	9.789	5.301	4.500
Se	2.021	9.752	5.887	3.870
Br	3.364	11.814	7.589	4.220
Kr		14.000		

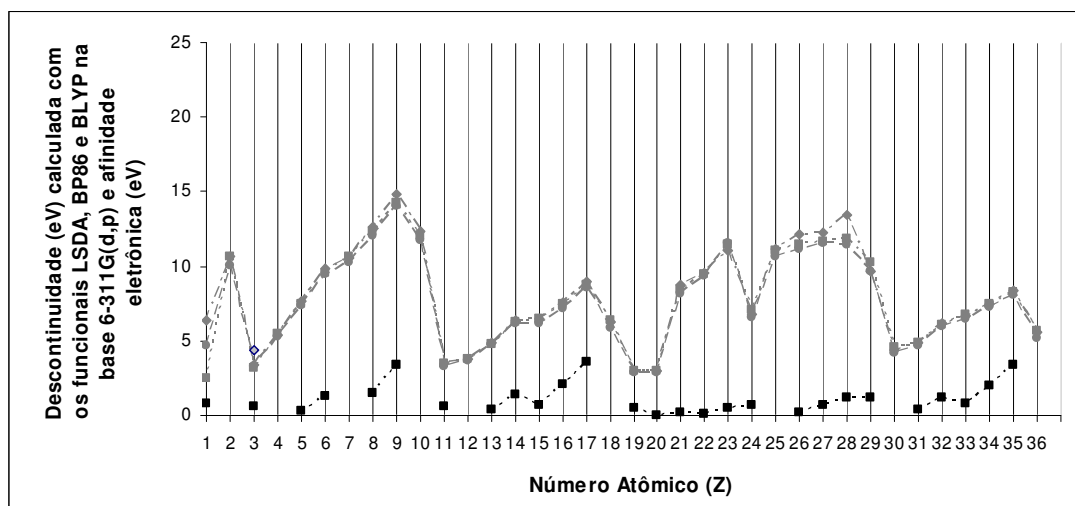


FIGURA 13 – Gráfico da afinidade eletrônica (eV), representada em preto, *versus* a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p).

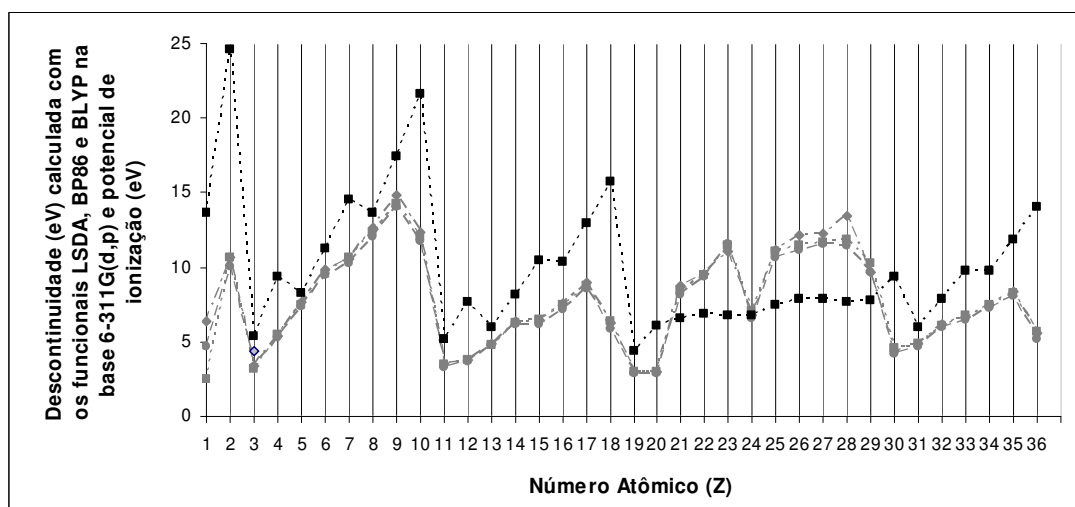


FIGURA 14 – Gráfico do potencial de ionização (eV), representado em preto, *versus* a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p).

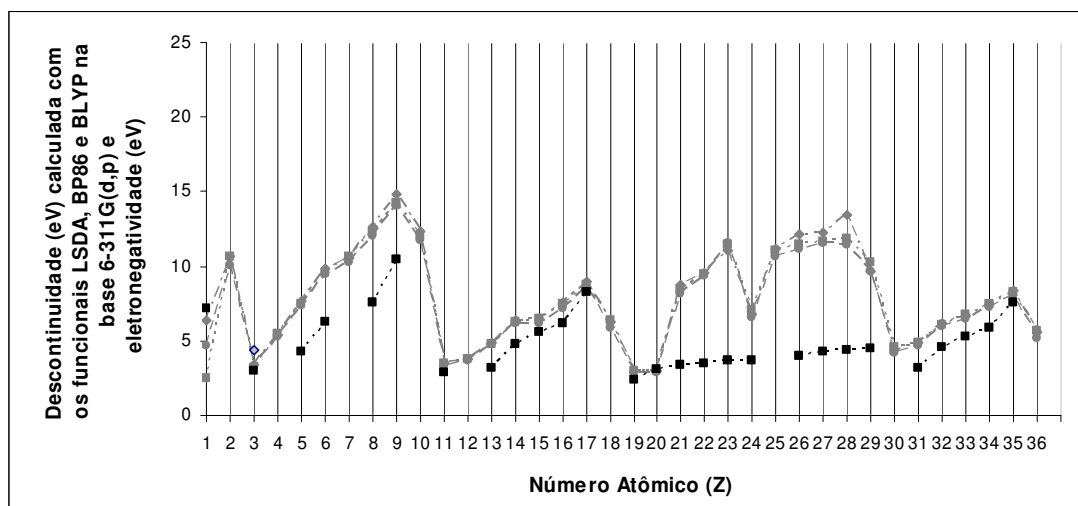


FIGURA 15 – Gráfico da eletronegatividade (eV), representada em preto, *versus* a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p).

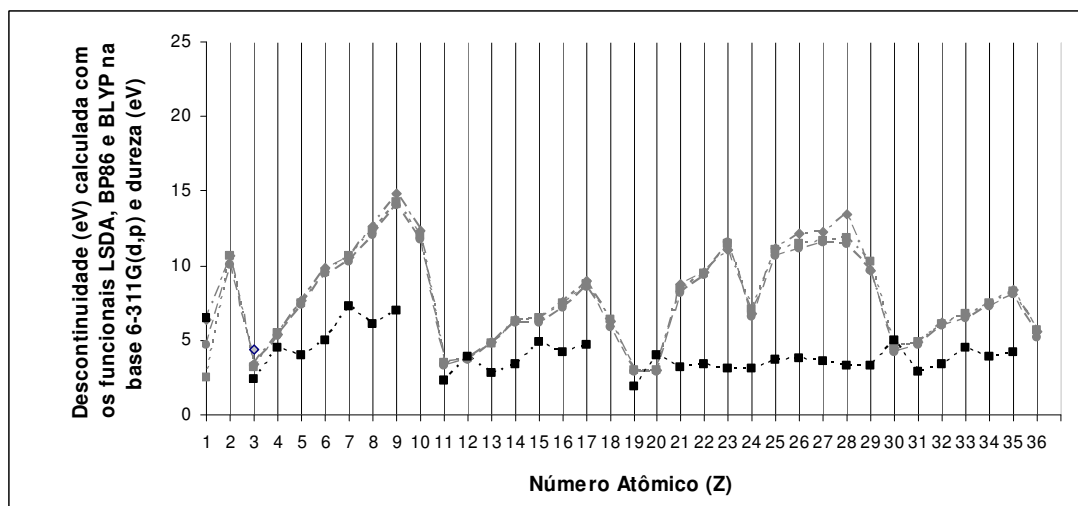


FIGURA 16 – Gráfico da dureza (eV), representada em preto, *versus* a descontinuidade (eV) calculada com os três funcionais selecionados (LSDA, BLYP e BP86) na base 6-311G(d,p).

O que se pode observar a partir das FIGURAS 13-16 é que a descontinuidade segue uma tendência semelhante a das quatro propriedades representadas, no sentido de que os intervalos crescentes e decrescentes dos gráficos são semelhantes. No entanto, o aspecto geral da curva da descontinuidade Δ_{xc} é diferente daquele das curvas das propriedades citadas (afinidade eletrônica, potencial de ionização,

eletronegatividade e dureza), o que demonstra que Δ_{xc} é de fato uma propriedade distinta das demais. Porém, dentre as quatro propriedades, é possível notar que o potencial de ionização é a propriedade que mais se aproxima da descontinuidade; também a eletronegatividade mostra-se próxima, exceto na região dos metais de transição (Sc a Cu), na qual estão as maiores diferenças.

4.4 Resultados adicionais obtidos com o conjunto de base aug-cc-pV5Z de Dunning

Para o cálculo da descontinuidade do presente trabalho foi utilizada a equação (50), a qual utiliza o LUMO da espécie neutra em questão e o HOMO da respectiva espécie aniônica. Enquanto uma energia positiva do HOMO na teoria Hartree-Fock indicaria um elétron não ligado via teorema de Koopmans, a significância física dos orbitais a partir da DFT é questionável [56] (maiores comentários foram feitos na seção 2.7). Embora tenha sido demonstrado [27] que para soluções exatas do potencial de troca e correlação, v_{xc} , o teorema de Koopmans é aplicável para somente o orbital molecular de mais alta energia (HOMO), o efeito deste resultado com um v_{xc} aproximado (LDA, GGA, funcionais híbridos) não é claro [56]. A principal causa do problema é o fato das auto-repulsões espúrias do elétron no potencial de Hartree não serem exatamente canceladas pelo termo correspondente no (aproximado) potencial de troca e correlação (o cancelamento exato ocorre para a troca Hartree-Fock e para o potencial exato de KS) [59]. Este erro de auto-interação resulta em um potencial de troca e correlação o qual para $r \rightarrow \infty$ aproxima-se exponencialmente de zero em vez do limite correto $-1/r$ [59]. Como resultado, as energias do orbital de Kohn-Sham são artificialmente ajustadas para cima por quantidades da ordem de vários eV (uma outra manifestação da descontinuidade);

enquanto este resultado ruim é menos significativo para cálculos em sistemas neutros, ele é da mesma ordem da magnitude das energias do orbital mais alto ocupado em ânions podendo resultar em valores positivos para tais orbitais [59], uma vez que para $r \rightarrow \infty$ o potencial de troca e correlação para um átomo de N -elétron vai para $-(Z-N)/r$ em vez do limite correto $-(Z-N+1)/r$ [32,33]²⁶. Tal orbital (em um conjunto de base infinito) não é normalizado; no entanto, um conjunto de base finito de funções de base gaussianas ou de Slater, não importando quão difusa ou estendida, confinará em efeito o orbital a uma esfera de tamanho finito e assim resultará em um orbital normalizável [59]. A questão se um cálculo da DFT utilizando orbitais de fronteira, sobretudo de espécies aniônicas, produzirá um resultado aceitável depende então do quanto o orbital artificialmente normalizável será significativamente afetado pela característica assintótica do potencial de troca e correlação aproximado [59].

Assim, o procedimento sistemático para expansão do conjunto de base é fator importante sobretudo nos casos aniônicos, levando-se em conta que há considerável variação na extensão do espaço orbital descrito por diferentes conjuntos de base.

Portanto, a fim de analisar melhor a problemática da DFT associada à questão aniônica nos cálculos atômicos do presente trabalho, foram utilizados também os conjuntos de base *correlation-consistent* aumentados de Dunning [44-47], conjuntos estes capazes de descreverem espaços orbitais muito maiores que o conjunto 6-311G(d,p).

²⁶ Há um número de declarações na literatura indicando que métodos do funcional da densidade são inapropriados para íons negativos moleculares e atômicos [28-30]. Contudo, alguns trabalhos mostram que tais métodos podem ser aplicados com êxito a ânions desde que conjuntos de base suficientemente bons sejam utilizados. Como exemplo, os trabalhos de Schaefer *et al.* [86-89] mostram que métodos do funcional da densidade fornecem razoáveis previsões para a família dos ânions do flúor AF_n^- , onde $A = Cl, Si, P, S$ e $n=1-7$.

Assim, a base 6-311G(d,p), conforme já comentado, foi escolhida como conseqüência de uma triagem entre outras bases, realizada em comparação com valores da descontinuidade reportados na literatura para Li e Be, enquanto a base aug-cc-pV5Z foi escolhida em razão de descrever melhor as espécies aniônicas.

Para este trabalho foram efetuados cálculos com a base aug-cc-pV5Z de Dunning para aqueles átomos entre H e Kr para os quais tal base possui parametrização²⁷, utilizando os funcionais BLYP e LSDA. Esta base (assim como outras de Dunning), não está parametrizada para Li e Be, dois dos átomos utilizados como referência no presente trabalho, o que impede uma comparação dos valores da descontinuidade calculados com a base aug-cc-pV5Z com relação aos valores da literatura.

Os resultados dos cálculos da descontinuidade utilizando a referida base são apresentados nas TABELAS 29-31. A TABELA 29 apresenta valores da descontinuidade calculados com o esquema LSDA/aug-cc-pV5Z e a TABELA 30 com o esquema BLYP/aug-cc-pV5Z. A TABELA 31 mostra uma comparação entre os dois esquemas citados (funcionais LSDA e BLYP na base aug-cc-pV5Z) e os mesmos funcionais (LSDA e BLYP) mas na base 6-311G(d,p), resultados estes já apresentados nas TABELAS 21 e 22 respectivamente.

²⁷ O conjunto de base aug-cc-pV5Z não está parametrizado para átomos além do Ar ($Z=18$), além de não incluir os átomos de He, Li, Be, Mg, e Na.

TABELA 29 – Cálculo da descontinuidade para os átomos entre H e Ar da tabela periódica (H-Kr) utilizando a nova proposta apresentada, no esquema LSDA/aug-cc-pV5Z

LSDA / aug-cc-pV5Z				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os ânions (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)
Hidrogênio	-0.100	0.051	0.151	4.111
Hélio				
Lítio				
Berílio				
Boro	-0.144	0.059	0.203	5.529
Carbono	-0.222	0.063	0.285	7.764
Nitrogênio	-0.161	0.108	0.269	7.308
Oxigênio	-0.262	0.085	0.347	9.442
Flúor	-0.376	0.047	0.423	11.521
Neônio	0.073	0.207	0.134	3.642
Sódio				
Magnésio				
Alumínio	-0.107	0.043	0.150	4.091
Silício	-0.167	0.039	0.206	5.612
Fósforo	-0.152	0.062	0.214	5.817
Enxofre	-0.224	0.037	0.261	7.110
Cloro	-0.302	0.004	0.306	8.319
Argônio	0.016	0.146	0.130	3.545

TABELA 30 – Cálculo da descontinuidade para os átomos entre H e Ar da tabela periódica (H-Kr) utilizando a nova proposta apresentada, no esquema BLYP/aug-cc-pV5Z

BLYP / aug-cc-pV5Z				
Átomos	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os ânions (E_H)	Descontinuidade (em E_H)	Descontinuidade (em eV)
Hidrogênio	0.003	0.057	0.054	1.461
Hélio				
Lítio				
Berílio				
Boro	-0.127	0.065	0.192	5.227
Carbono	-0.196	0.073	0.268	7.303
Nitrogênio	-0.163	0.108	0.270	7.359
Oxigênio	-0.245	0.087	0.333	9.050
Flúor	-0.346	0.053	0.399	10.854
Neônio	0.058	0.206	0.148	4.028
Sódio				
Magnésio				
Alumínio	-0.094	0.050	0.144	3.913
Silício	-0.151	0.049	0.200	5.436
Fósforo	-0.145	0.066	0.211	5.742
Enxofre	-0.211	0.043	0.254	-6.908
Cloro	-0.284	0.012	0.297	8.072
Argônio	0.009	0.155	0.146	3.966

TABELA 31 – Tabela comparativa entre os valores da descontinuidade obtidos através dos seguintes esquemas: BLYP/6-311G(d,p), BLYP/aug-cc-pV5Z, LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p)

Átomos	Δ_{xc} (eV) BLYP/6-311G(d,p)	Δ_{xc} (eV) BLYP/aug-cc-pV5Z	Δ_{xc} (eV) LSDA/aug-cc-pV5Z	Δ_{xc} (eV) LSDA/6-311G(d,p)
hidrogênio	2.481	1.461	4.111	6.340
hélio	10.689			10.622
lítio	3.192			3.424
berílio	5.444			5.411
boro	7.504	5.227	5.529	7.696
carbono	9.514	7.303	7.764	9.861
nitrogênio	10.608	7.359	7.308	10.580
oxigênio	12.323	9.050	9.442	12.654
flúor	14.265	10.854	11.521	14.837
neônio	12.010	4.028	3.642	12.302
sódio	3.506			3.505
magnésio	3.808			3.776
alumínio	4.820	3.913	4.091	4.892
silício	6.242	5.436	5.612	6.368
fósforo	6.442	5.742	5.817	6.440
enxofre	7.420	6.908	7.110	7.543
cloro	8.738	8.072	8.319	8.947
argônio	6.385	3.966	3.545	6.308
potássio	3.029			3.007
cálcio	2.961			2.949

Comparando os valores da descontinuidade obtidos pelos esquemas BLYP/6-311G(d,p), BLYP/aug-cc-pV5Z, LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p), pode-se notar que a descontinuidade calculada é mais sensível à mudança dos conjuntos de base utilizados (6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z) do que à mudança dos funcionais utilizados, BLYP e LSDA (este resultado vem acrescentar àquele exposto na seção 4.2 para o cálculo da descontinuidade, onde se observou para os funcionais utilizados que não houve variação significativa nos valores obtidos da descontinuidade). Para ilustrar isso, basta observar as colunas referentes aos esquemas BLYP/aug-cc-pV5Z e LSDA/aug-cc-pV5Z, onde os funcionais são diferentes (BLYP e LSDA) mas a base é a mesma (aug-cc-pV5Z): os valores da descontinuidade são muito próximos. A mesma observação vale para as colunas

referentes aos esquemas BLYP/6-311G(d,p) e LSDA/6-311G(d,p). Comparando agora as colunas referentes aos esquemas BLYP/6-311G(d,p) e BLYP/aug-cc-pV5Z, ou ainda aos esquemas LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p) nota-se que os valores da descontinuidade são um pouco distantes para estes casos, onde se considera o mesmo funcional mas se muda a base.

As FIGURAS 17 e 18 exibem de forma gráfica os resultados obtidos para a descontinuidade em função do número atômico Z , para os esquemas LSDA/aug-cc-pV5Z e BLYP/aug-cc-pV5Z, respectivamente. As mesmas figuras também apresentam, a efeito de comparação, as curvas para a descontinuidade calculadas com os esquemas LSDA/6-311G(d,p) e BLYP/6-311G(d,p), respectivamente.

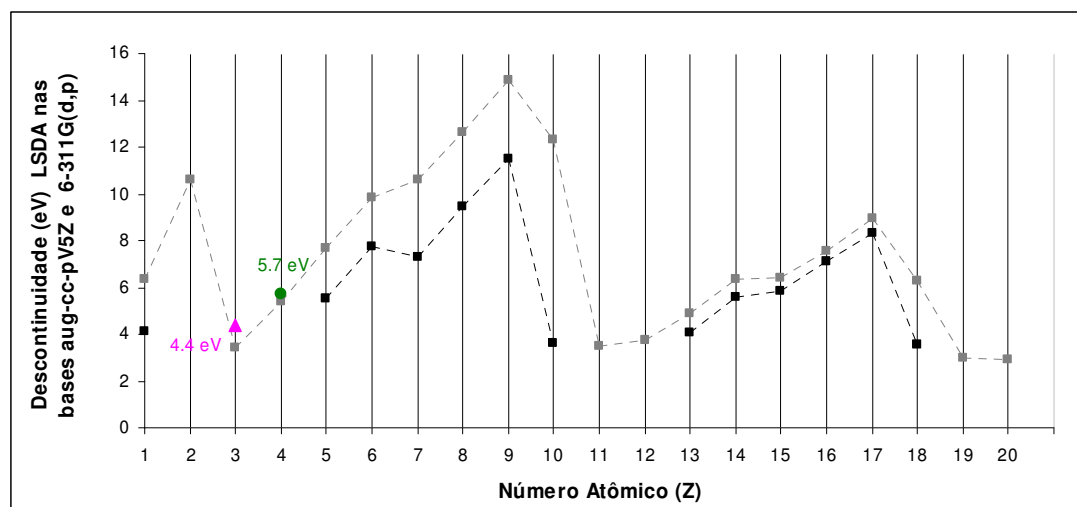


FIGURA 17 – Sobreposição das curvas da descontinuidade (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional LSDA nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema LSDA/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema LSDA/6-311G(d,p) em cinza.

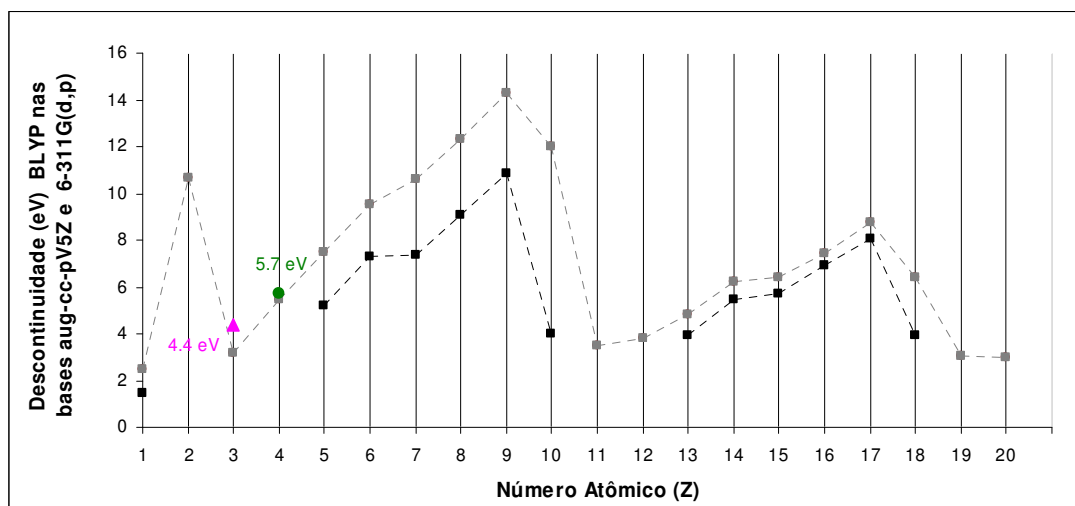


FIGURA 18 – Sobreposição das curvas da descontinuidade (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional BLYP nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema BLYP/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema BLYP/6-311G(d,p) em cinza.

Observando-se a TABELA 31 e as FIGURAS 17 e 18, nota-se que para o mesmo funcional (BLYP ou LSDA) mas utilizado com bases diferentes (a 6-311G(d,p) e a aug-cc-pV5Z), a descontinuidade obtida com a base aug-cc-pV5Z produz valores menores que a descontinuidade obtida com a base 6-311G(d,p). Nota-se também que para um mesmo funcional mas com bases diferentes (FIGURAS 17 e 18) há maiores diferenças nos resultados da descontinuidade com relação aos átomos do intervalo de B a Ne do que com relação aos átomos do intervalo de Al a Ar. Isto se deve principalmente às diferenças notadas para os átomos do intervalo B a Ne com relação aos valores calculados para as energias do HOMO utilizando a base 6-311G(d,p) (resultados já apresentados nas TABELAS 21 e 22, para os funcionais LSDA e BLYP respectivamente e re-apresentados na TABELA 32), e as energias do HOMO calculadas com a base aug-cc-pV5Z, nos funcionais LSDA e BLYP (resultados já apresentados nas TABELAS 29 e 30 e re-apresentados na TABELA 32). Segundo a TABELA 32, é possível observar que há diferença também nos

valores das energias do LUMO calculados para o intervalo de B a Ne (principalmente para o átomo de neônio) ora na base 6-311G(d,p) ora na base aug-cc-pV5Z, para os funcionais LSDA e BLYP, porém nota-se que as maiores diferenças dizem respeito aos valores das energias do HOMO, os quais quando calculados com a base aug-cc-pV5Z são sempre menores que aqueles calculados com a base 6-311G(d,p).

TABELA 32 – Valores das energias do LUMO e do HOMO (em Hartrees, E_H) para os átomos de B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl e Ar, e seus respectivos ânions, nos esquemas de cálculo BLYP/aug-cc-pV5Z, BLYP/6-311G(d,p), LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p)

Átomos	LSDA		BLYP	
	6-311G(d,p)	Aug-cc-pV5Z	6-311G(d,p)	Aug-cc-pV5Z
B ⁰ LUMO	-0.140	-0.144	-0.122	-0.127
B ⁻ HOMO	0.143	0.059	0.154	0.065
C ⁰ LUMO	-0.216	-0.222	-0.188	-0.196
C ⁻ HOMO	0.146	0.063	0.161	0.073
N ⁰ LUMO	-0.148	-0.161	-0.148	-0.163
N ⁻ HOMO	0.241	0.108	0.242	0.108
O ⁰ LUMO	-0.247	-0.262	-0.227	-0.245
O ⁻ HOMO	0.218	0.085	0.226	0.087
F ⁰ LUMO	-0.357	-0.376	-0.323	-0.346
F ⁻ HOMO	0.188	0.047	0.201	0.053
Ne ⁰ LUMO	1.065	0.073	1.075	0.058
Ne ⁻ HOMO	1.517	0.207	1.517	0.206
Al ⁰ LUMO	-0.107	-0.107	-0.093	-0.094
Al ⁻ HOMO	0.073	0.043	0.083	0.050
Si ⁰ LUMO	-0.168	-0.167	-0.150	-0.151
Si ⁻ HOMO	0.066	0.039	0.079	0.049
P ⁰ LUMO	-0.154	-0.152	-0.147	-0.145
P ⁻ HOMO	0.083	0.062	0.089	0.066
S ⁰ LUMO	-0.227	-0.224	-0.214	-0.211
S ⁻ HOMO	0.050	0.037	0.059	0.043
Cl ⁰ LUMO	-0.310	-0.302	-0.290	-0.284
Cl ⁻ HOMO	0.019	0.004	0.031	0.012
Ar ⁰ LUMO	0.318	0.016	0.320	0.009
Ar ⁻ HOMO	0.550	0.146	0.555	0.155

Considerando ainda os átomos do intervalo B-Ne, todos localizados no segundo período da tabela periódica, nota-se que para as duas bases utilizadas no cálculo (6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z), os valores mais distantes da descontinuidade entre as duas bases são os obtidos para o neônio (esta observação vale para os dois funcionais utilizados, BLYP e LSDA). A TABELA 32 mostra que a grande diferença

entre os valores da descontinuidade para o Ne obtidos pelas duas bases está ligada tanto aos valores das energias calculadas para os orbitais LUMO como para os orbitais HOMO. Esta diferença marcante nos valores das energias do LUMO do átomo de Ne assim como do HOMO do Ne^- bem como do HOMO dos demais ânions em questão (boro a flúor) pode indicar um reflexo do espaço descrito pelos conjuntos de base utilizados, aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). Com relação ao intervalo de B a Ne, a maior diferença entre os resultados da descontinuidade calculada com as duas bases já citadas (tanto para os funcionais BLYP e LSDA), diferença esta observada para o átomo de Ne em relação aos demais, pode ser explicada pelo fato de que para todos os átomos desse intervalo os elétrons adicionados (a fim de se formar seus respectivos ânions) estão preenchendo o subnível p do mesmo nível (nível 2), exceto para o caso do ânion do Ne, para o qual o elétron é adicionado ao nível 3, resultando em um raio atômico significativamente maior que os demais raios dos átomos deste intervalo, uma vez que o raio atômico aumenta conforme se aumentam os níveis eletrônicos; pelo mesmo raciocínio, pode-se explicar a grande diferença notada para a energia do LUMO do Ne neutro, uma vez que este orbital virtual também corresponde ao nível 3, enquanto para os demais átomos do intervalo (B-F), o LUMO está localizado no nível 2. Assim, como a base aug-cc-pV5Z descreve espaços maiores que a base 6-311G(d,p), é de se esperar que os resultados da descontinuidade calculada para o Ne sejam bastante diferentes entre as duas bases.

Para os átomos do terceiro período os valores das energias do HOMO calculados com as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z parecem concordar mais entre si do que os valores da energia do HOMO calculados com as mesmas bases mas para os átomos do segundo período, o que pode indicar que o aumento do tamanho da base parece ser menos significativo para descrever as energias dos orbitais de

fronteira dos átomos do terceiro período utilizados (Al a Ar). Este resultado parece não concordar com a explicação a respeito dos espaços orbitais fornecida para os átomos do segundo período (B-Ne), onde era de se esperar, segundo a explicação, que uma melhor descrição do espaço orbital fosse bastante significativa para átomos do terceiro período os quais possuem raios atômicos maiores (maiores r) que os átomos do segundo período. Uma explicação para tal discordância pode ser dada pelo fato de que é possível que os orbitais de fronteira dos átomos do intervalo de Al-Ar estejam sendo descritos por regiões além do alcance das duas bases. Nestas regiões é possível que sejam próximas as descrições dos espaços orbitais fornecidos pelas duas bases, o que resultaria em valores de orbitais de fronteira mais próximos. Um indício em favor deste argumento é fornecido pelo ânion argônio, o qual possui o último elétron de seu ânion adicionado ao nível 4, enquanto os demais ânions do intervalo (Al a Cl) possuem apenas o nível 3; assim sendo, o orbital de fronteira HOMO para o ânion Ar está localizado no nível 4 enquanto os orbitais de fronteira HOMO dos demais átomos deste intervalo (Al a Cl) estão localizados no nível 3. Portanto, de forma similar ao que foi comentado para o átomo de Ne, era de se esperar que também para o átomo de Ar houvesse uma grande diferença entre os valores das energias calculados para o HOMO utilizando as duas bases consideradas, a aug-cc-pV5Z e a 6-311G(d,p); porém, enquanto para o Ne^- o resultado fornecido à energia do HOMO pela base aug-cc-pV5Z é cerca de *sete* vezes menor que aquele fornecido pela base 6-311G(d,p), para o Ar^- esta diferença é de apenas cerca de *três* vezes; ou seja, os resultados fornecidos pelas duas bases são mais próximos no caso do Ar que no caso do Ne.

No entanto, as energias obtidas para o LUMO dos átomos neutros de Ne e Ar parecem desafiar a explicação do alcance das bases utilizadas, pois a base

aug-cc-pV5Z, no funcional LSDA, fornece resultados cerca de *quatorze* vezes menores que a base 6-311G(d,p) para o Ne (e em torno de *dezoito* vezes menores no funcional BLYP), e cerca de *dezenove* vezes menores para o átomo de Ar (para o funcional BLYP a diferença é em torno de *trinta e cinco* vezes); segundo a explicação anteriormente fornecida, a energia do LUMO obtida para o Ar com a base aug-cc-pV5Z não poderia ser tão diferente daquela fornecida pela base 6-311G(d,p). Assim, ou a explicação do alcance da base não é válida para explicar as diferenças tão pronunciadas entre as bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p) para os átomos de Ne e Ar, ou ainda a questão do alcance da base não vale para os orbitais de fronteira LUMO. Há no entanto uma outra possibilidade que pode ser explorada para tentar interpretar os resultados fornecidos pelas duas bases para as energias do LUMO; esta possibilidade não contradiz a explicação do alcance da base fornecida nas linhas acima e estaria ligada à diferença marcante relacionada à construção das duas funções de base: a base 6-311G(d,p) não possui funções difusas mas a aug-cc-pV5Z possui. Como os orbitais virtuais tendem a ter um maior espalhamento que os orbitais ocupados, em razão de os primeiros não serem normalizados, é importante que sejam utilizadas funções difusas na descrição dos orbitais virtuais. Assim, a suposta região fora do alcance da base aug-cc-pV5Z para os átomos considerados parece afetar mais a descrição dos orbitais HOMO do que a descrição dos orbitais LUMO, em razão de que para os orbitais LUMO a base aug-cc-pV5Z conta ainda com funções difusas, as quais melhoram a descrição dos orbitais virtuais.

Ainda, a energia do HOMO dos ânions deveria resultar negativa para que o último elétron deles resultasse ligado. Embora nenhum dos resultados do HOMO obtidos aqui conseguiu “ligar” o elétron mais externo ao ânion, nota-se claramente que conforme se aumentou o tamanho do conjunto de base ao se passar da

6-311G(d,p) à aug-cc-pV5Z (aumentando assim a descrição da região do espaço orbital) a tendência é a de que a energia do HOMO diminua, indo em direção a valores negativos. O trabalho da referência [56], o qual testa vários conjuntos de base para as espécies F, F⁻, F₂ e F₂⁻, traz a mesma observação especialmente feita ao ânion flúor: à medida que o tamanho dos conjuntos de base aumenta, a energia do HOMO do F⁻ vai diminuindo, embora muito sensivelmente, tendendo a tornar-se negativa²⁸. Sendo assim, num primeiro momento pode-se concluir que para este trabalho a base aug-cc-pV5Z é mais adequada ao cálculo da energia do HOMO dos ânions que a base 6-311G(d,p), uma vez que as energias do HOMO dos ânions calculadas com a base aug-cc-pV5Z são menores (mais próximas de valores negativos) que as calculadas com a base 6-311G(d,p). No entanto, o desempenho destas duas bases para o cálculo da descontinuidade será melhor explorado no próximo tópico (seção 4.5).

Também com a base aug-cc-pV5Z foram calculados os *gaps* Kohn-Sham utilizando os funcionais LSDA e BLYP (TABELAS 33 e 34 respectivamente). A TABELA 33 apresenta valores do *gap* KS para o esquema LSDA/aug-cc-pV5Z, em comparação aos valores obtidos com o mesmo funcional mas na base 6-311G(d,p), enquanto a TABELA 34 apresenta resultados de *gap* KS calculados com o esquema BLYP/aug-cc-pV5Z em comparação aos resultados obtidos com o esquema BLYP/6-311G(d,p). Ambos os resultados para o *gap* KS calculados com os

²⁸ O trabalho da referência [56] traz, além de valores da energia do HOMO para F e F⁻, valores da energia do HOMO para Ne⁻, com as bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ e aud-cc-pV5Z. Entre os funcionais utilizados nos cálculos do flúor na citada referência, foram repetidos por nós a efeito de comparação aqueles referentes aos funcionais BLYP e LSDA; para o ânion neônio, apenas o funcional LSDA foi publicado; nossos resultados obtidos coincidem exatamente com os valores publicados, exceto por um detalhe: para a presente tese o funcional LSDA foi obtido utilizando o funcional SVWN5 do programa Gaussian 98; Galbraith *et al.* [56] utilizam o funcional SVWN do Gaussian 98 para a obtenção do funcional LSDA. Assim, a efeito de comparação, utilizamos o funcional SVWN do Gaussian 98 e nossos resultados novamente coincidem com os deles. Ainda, o trabalho da referência [59] traz valores de afinidade eletrônica calculados como diferença de energia entre espécies neutras e aniônicas, para os átomos de H, B, C, H, O, F, Al, Si, P, S e Cl, para os funcionais (entre outros) BLYP e LSDA na base aug-cc-pV5Z; mais uma vez, nossos resultados bateram exatamente com os publicados, apresentando ligeiras diferenças para os átomos de cloro e silício com o funcional LSDA.

esquemas LSDA/6-311G(d,p) e BLYP/6-311G(d,p) já foram apresentados (TABELAS 24 e 25, respectivamente).

TABELA 33 – Tabela comparativa entre os valores do *gap* KS obtidos por meio dos esquemas LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p)

Átomos	LSDA/aug-cc-pV5Z				LSDA/ 6-311G(d,p)
	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os átomos neutros (E_H)	<i>Gap</i> KS (em E_H)	<i>Gap</i> KS (em eV)	<i>Gap</i> KS (em eV)
hidrogênio	-0.100	-0.269	0.169	4.599	4.745
hélio					32.122
lítio					1.053
berílio					3.518
boro	-0.144	-0.151	0.007	0.192	0.186
carbono	-0.222	-0.225	0.003	0.079	0.067
nitrogênio	-0.161	-0.309	0.148	4.031	4.135
oxigênio	-0.262	-0.274	0.011	0.305	0.208
flúor	-0.376	-0.381	0.005	0.131	0.021
neônio	0.073	-0.498	0.571	15.537	41.811
sódio					0.855
magnésio					3.404
alumínio	-0.107	-0.111	0.004	0.101	0.088
silício	-0.167	-0.168	0.000	0.010	-0.036
fósforo	-0.152	-0.231	0.080	2.173	2.164
enxofre	-0.224	-0.227	0.002	0.062	-0.046
cloro	-0.302	-0.302	0.000	0.000	-0.172
argônio	0.016	-0.382	0.398	10.841	18.997
potássio					0.593
cálcio					2.405

TABELA 34 – Tabela comparativa entre os valores do *gap* KS obtidos por meio dos esquemas BLYP/aug-cc-pV5Z e BLYP/6-311G(d,p)

Átomos	BLYP/aug-cc-pV5Z				BLYP/ 6-311G(d,p)
	Valores de energia do LUMO para os átomos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para os átomos neutros (E_H)	<i>Gap</i> KS (em E_H)	<i>Gap</i> KS (em eV)	<i>Gap</i> KS (em eV)
hidrogênio	0.003	-0.272	0.275	7.494	8.832
hélio					32.074
lítio					1.395
berílio					3.563
boro	-0.127	-0.149	0.023	0.616	0.614
carbono	-0.196	-0.218	0.022	0.609	0.598
nitrogênio	-0.163	-0.297	0.134	3.654	3.765
oxigênio	-0.245	-0.280	0.035	0.949	0.860
flúor	-0.346	-0.380	0.034	0.928	0.820
neônio	0.058	-0.491	0.549	14.941	41.774
sódio					0.917
magnésio					3.384
alumínio	-0.094	-0.105	0.011	0.290	0.272
silício	-0.151	-0.159	0.008	0.214	0.188
fósforo	-0.145	-0.219	0.074	2.017	2.011
enxofre	-0.211	-0.223	0.012	0.335	0.215
cloro	-0.284	-0.295	0.010	0.279	0.146
argônio	0.009	-0.373	0.383	10.410	18.779
potássio					0.601
cálcio					2.362

As FIGURAS 19 e 20 ajudam na visualização destes resultados. Notar que as maiores discrepâncias entre os *gaps* Kohn-Sham calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e com o esquema BLYP/aug-cc-pV5Z dizem respeito ao átomo de neônio, seguido de cloro, argônio e enxofre (ver TABELA 34). As diferenças para o *gap* KS do neônio são no entanto mais significativas em razão de mostrar números quase três vezes maiores para o *gap* obtido com o funcional BLYP na base 6-311G(d,p), em relação aos valores obtidos com o mesmo funcional mas na base aug-cc-pV5Z. A mesma proporção na diferença dos resultados para o neônio também foi encontrada com o funcional LSDA nas bases já citadas (TABELA 33). No

entanto, utilizando as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z no funcional LSDA, os valores de *gap* KS obtidos mostram-se mais distantes entre estas duas bases em comparação com as diferenças nos valores de *gap* KS obtidos entre estas mesmas bases, mas no funcional BLYP. Para LSDA, o exemplo mais discrepante é o átomo de cloro; além deste seguem-se os casos do flúor, silício, neônio e argônio. No caso do átomo de cloro deve ser ressaltado que o *gap* KS obtido com a base 6-311G(d,p) é negativo (uma incoerência física conforme já comentado na seção 4.2). A base aug-cc-pV5Z corrige esta incoerência, o que justifica a grande diferença nos resultados do *gap* KS para o átomo de cloro, valendo a mesma explicação para o átomo de silício.

De maneira geral, as diferenças entre os valores de *gap* KS calculados com as duas bases, ora no funcional LSDA ora no funcional BLYP, pode ser explicada como um reflexo direto da diferença entre o espaço do orbital atômico descrito pela base 6-311G(d,p) e pela base aug-cc-pV5Z. A TABELA 35, a qual traz as energias dos orbitais HOMO dos átomos neutros além de re-apresentar as energias dos orbitais LUMO dos átomos neutros (TABELA 32), mostra que as maiores diferenças entre a base 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z no cálculo dos *gaps* KS para os átomos de Ne e Ar estão nas energias do LUMO, e não nas energias do HOMO destes átomos. Ainda, nota-se que para todos os outros átomos utilizados (TABELA 35), as diferenças entre os resultados obtidos com a base aug-cc-pV5Z e a 6-311G(d,p) para as energias dos orbitais HOMO e LUMO dos átomos neutros não são tão grandes; no entanto, a diferença entre os *gaps* HOMO-LUMO descritos pelas duas bases é significativo (como por exemplo para o átomo de flúor no funcional LSDA).

TABELA 35 – Valores das energias do LUMO e do HOMO (em Hartrees, E_H) para os átomos neutros de B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl e Ar nos esquemas de cálculo BLYP/aug-cc-pV5Z, BLYP/6-311G(d,p), LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p)

Átomos	LSDA		BLYP	
	6-311G(d,p)	Aug-cc-pV5Z	6-311G(d,p)	Aug-cc-pV5Z
B ⁰ LUMO	-0.140	-0.144	-0.122	-0.127
B ⁰ HOMO	-0.147	-0.151	-0.144	-0.149
C ⁰ LUMO	-0.216	-0.222	-0.188	-0.196
C ⁰ HOMO	-0.219	-0.225	-0.210	-0.218
N ⁰ LUMO	-0.148	-0.161	-0.148	-0.163
N ⁰ HOMO	-0.300	-0.309	-0.286	-0.297
O ⁰ LUMO	-0.247	-0.262	-0.227	-0.245
O ⁰ HOMO	-0.255	-0.274	-0.258	-0.280
F ⁰ LUMO	-0.357	-0.376	-0.323	-0.346
F ⁰ HOMO	-0.358	-0.381	-0.353	-0.380
Ne ⁰ LUMO	1.065	0.073	1.075	0.059
Ne ⁰ HOMO	-0.471	-0.498	-0.460	-0.491
Al ⁰ LUMO	-0.107	-0.107	-0.093	-0.094
Al ⁰ HOMO	-0.110	-0.111	-0.103	-0.105
Si ⁰ LUMO	-0.168	-0.167	-0.150	-0.151
Si ⁰ HOMO	-0.167	-0.168	-0.157	-0.159
P ⁰ LUMO	-0.154	-0.152	-0.147	-0.145
P ⁰ HOMO	-0.234	-0.231	-0.221	-0.219
S ⁰ LUMO	-0.227	-0.224	-0.214	-0.211
S ⁰ HOMO	-0.226	-0.227	-0.222	-0.223
Cl ⁰ LUMO	-0.310	-0.302	-0.290	-0.284
Cl ⁰ HOMO	-0.303	-0.302	-0.296	-0.295
Ar ⁰ LUMO	0.318	0.016	0.320	0.009
Ar ⁰ HOMO	-0.380	-0.382	-0.370	-0.373

Uma importante observação que deve ser feita é que para o funcional LSDA os átomos de silício, enxofre e cloro apresentam *gaps* KS negativos para a base 6-311G(d,p) enquanto para base aug-cc-pV5Z não há valores negativos. Conforme já comentado na seção 4.2, este resultado indica que o problema do *gap* KS negativo deve estar mais provavelmente relacionado à função de base utilizada do que ao funcional LSDA. Para esses átomos, a diferença entre os resultados para o *gap* KS nas duas bases é bastante grande.

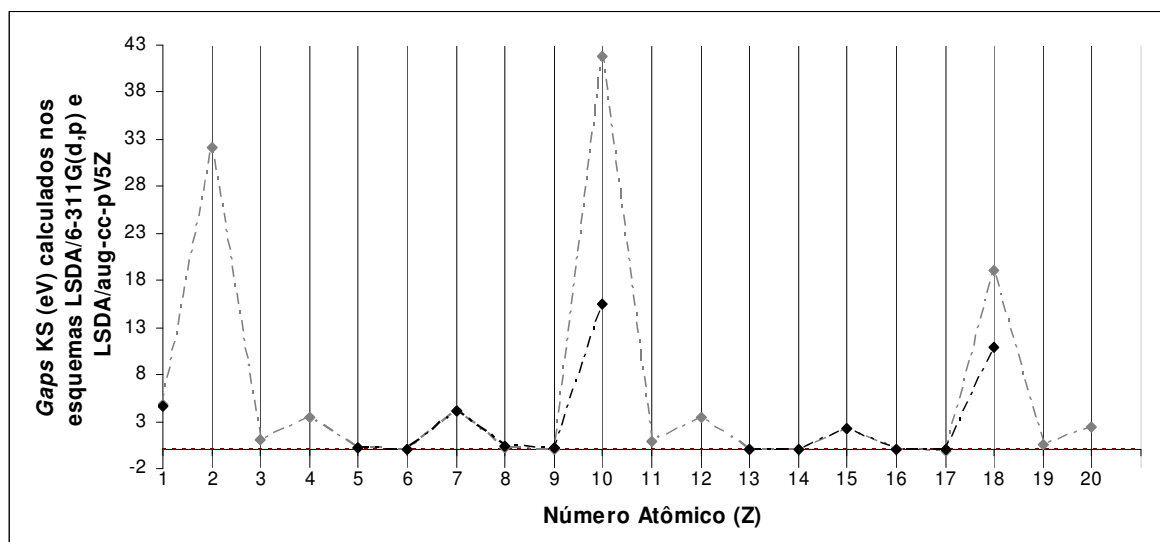


FIGURA 19 – Sobreposição das curvas do *gap* KS (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional LSDA nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema LSDA/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema LSDA/6-311G(d,p) em cinza.

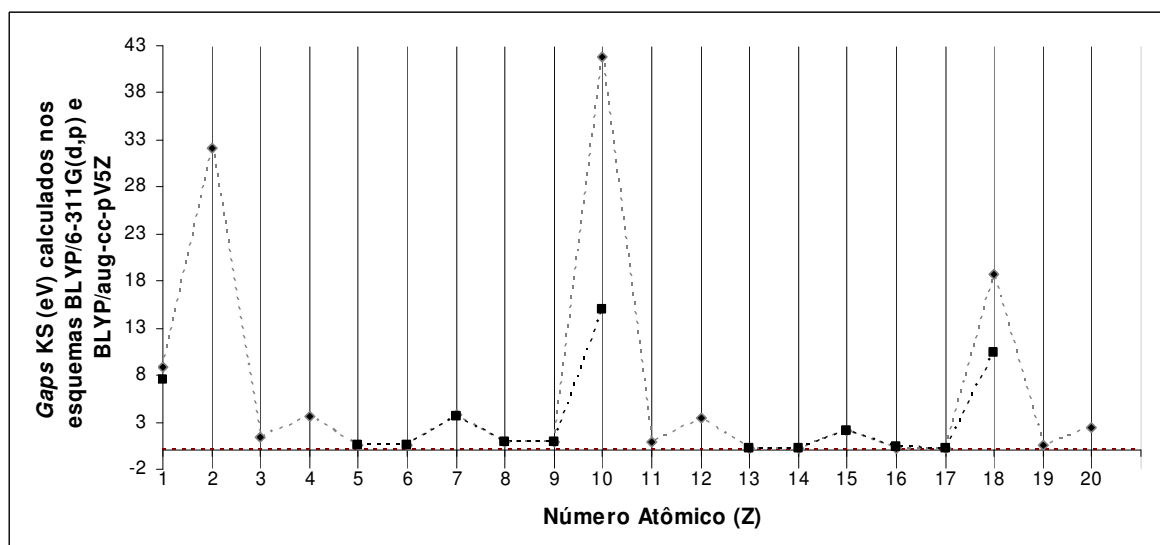


FIGURA 20 – Sobreposição das curvas do *gap* KS da descontinuidade (eV) calculadas para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), obtidas com o funcional BLYP nas bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p). A curva no esquema BLYP/aug-cc-pV5Z está representada em preto, e a curva no esquema BLYP/6-311G(d,p) em cinza.

Conforme já observado para valores do *gap* KS e para valores da descontinuidade obtidos com os funcionais LSDA, BLYP e BP86 na base 6-311G(d,p) (FIGURAS 9-11), nota-se que os valores do *gap* KS calculados com os funcionais LSDA e BLYP na base aug-cc-pV5Z são bastante diferentes dos valores da descontinuidade obtidos com os mesmos funcionais (LSDA e BLYP) na base aug-cc-pV5Z (FIGURAS 21 e 22). Além dos valores serem bem diferentes, também é significativamente diferente a tendência entre as curvas construídas para o *gap* KS e para a descontinuidade (FIGURAS 21 e 22). A mesma conclusão já havia sido obtida para a base 6-311G(d,p) nos funcionais LSDA, BLYP e BP86 (FIGURAS 9-11).

Observando agora as curvas de *gaps* KS com as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z (FIGURAS 19 e 20) e as curvas da descontinuidade também com as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z (FIGURAS 17 e 18), utilizando os funcionais LSDA e BLYP, nota-se ainda que exceto para os átomos dos gases nobres há uma melhor sobreposição entre as curvas do *gap* KS calculadas com as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z, tanto para o funcional LSDA como BLYP (FIGURAS 19 e 20), que para as curvas da descontinuidade (FIGURAS 17 e 18) nos mesmos esquemas. Conforme já comentado, uma possível explicação para isto está no fato de que para o cálculo do *gap* KS são utilizadas somente as espécies neutras não sendo utilizadas as espécies aniônicas como no caso da descontinuidade. Levando-se em conta que o raio atômico dos ânions é maior que o raio atômico dos átomos neutros, a descrição do orbital HOMO fornecida pelas bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z é mais sentida para o HOMO dos ânions que para o HOMO dos átomos neutros, considerando os átomos estudados (B-Ne e Al-Ar), tendo como consequência a não sobreposição das

curvas da descontinuidade calculadas com as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z, para os funcionais LSDA ou BLYP.

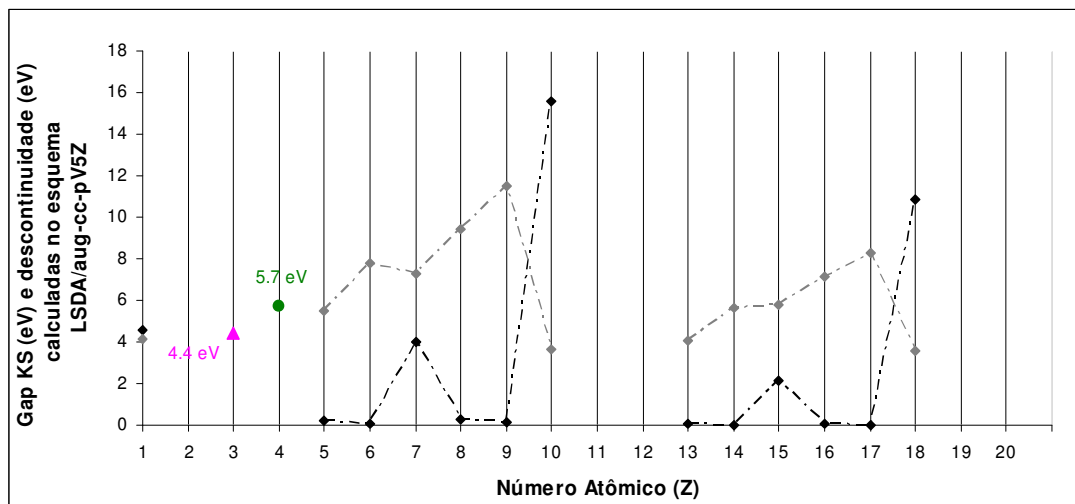


FIGURA 21 – Gráfico do *gap* KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 20 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema LSDA/aug-cc-pV5Z, em função do número atômico (Z).

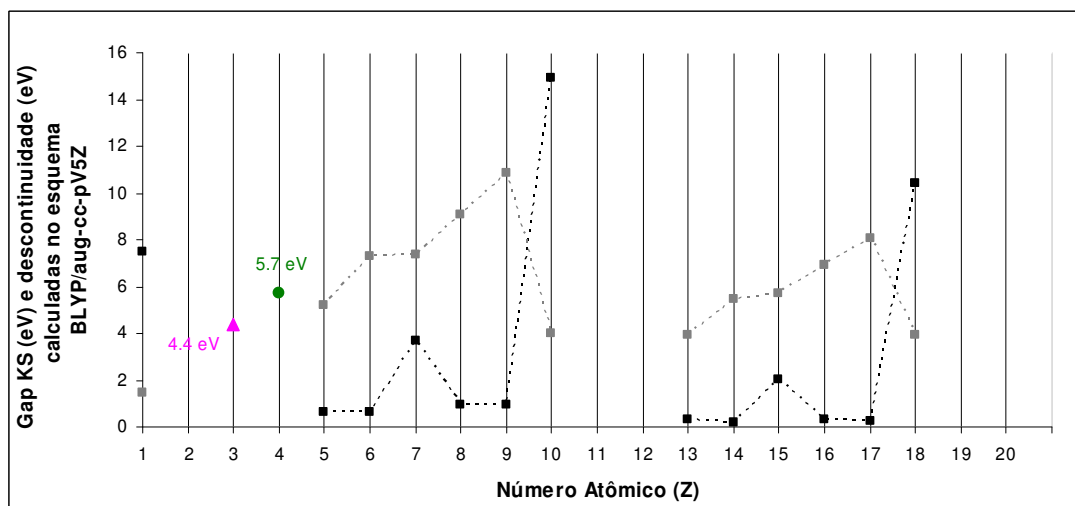


FIGURA 22 – Gráfico do *gap* KS (eV) (representado em preto) e da descontinuidade (eV) (em cinza) para os 20 primeiros átomos da tabela periódica, calculados com o esquema BLYP/aug-cc-pV5Z, em função do número atômico (Z).

4.5 *Gaps* experimentais para os átomos estudados

Os valores tomados como referência até agora para comparações com valores da descontinuidade aqui calculados foram aqueles publicados na literatura para os átomos de lítio e berílio. O que se mostra a seguir, no entanto, são comparações entre valores experimentais de *gap* (obtidos pela relação 46) e valores de *gap* calculados através da relação (41), relação esta que se constitui na soma do *gap* Kohn-Sham adicionado da descontinuidade.

Os valores da afinidade eletrônica e do potencial de ionização necessários ao cálculo do *gap* experimental para os trinta e seis primeiros átomos estudados já foram apresentados na TABELA 28. Assim, as TABELAS 36-38 mostram os valores do *gap* experimental obtidos, segundo a equação (46), como a diferença entre o potencial de ionização (*PI*) e a afinidade eletrônica (*AE*), e mostram os *gaps* corretos calculados pela DFT segundo a relação (41), nos funcionais BLYP, BP86 e LSDA, na base 6-311G(d,p), respectivamente, para os átomos do intervalo H-Kr os quais possuem valores experimentais de afinidade eletrônica. Estas mesmas tabelas apresentam ainda, a efeito de comparação, os valores do *gap* KS (equação 48) calculados para os átomos em questão. As TABELAS 39 e 40 também mostram os *gaps* experimentais, os *gaps* KS e os *gaps* DFT, porém com os funcionais BLYP e LSDA na base aug-cc-pV5Z, e para os átomos para os quais ela é parametrizada. Foram ainda calculados os erros percentuais, para cada átomo estudado, entre as quantidades *gaps* experimentais e *gaps* DFT, e entre as quantidades *gaps* experimentais e *gaps* KS (TABELAS 36-40). As TABELAS 36-40 apresentam também os erros médios quadráticos (*root mean square*, rms) calculados para o *gap* KS e o *gap* DFT.

Destaca-se que para os erros percentuais os sinais negativos indicam que a quantidade que está sendo comparada ao gap experimental apresenta valor menor que o valor obtido para o mesmo.

TABELA 36 – *Gap* experimental, *gap* Kohn-Sham (KS) e *gap* DFT, para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), no esquema LSDA/6-311G(d,p). Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o *gap* experimental e o *gap* KS, e entre o *gap* experimental e o *gap* DFT

LSDA / 6-311G(d,p)					
Átomos	<i>Gap</i> experimental (<i>PI</i> – <i>AE</i>) (eV)	<i>Gap</i> Kohn-Sham – KS (eV)	Erro %	<i>Gap</i> DFT (eV)	Erro %
Hidrogênio	12.844	4.745	-63.058	11.085	-13.695
Hélio					
Lítio	4.774	1.053	-77.940	4.477	-6.213
Berílio					
Boro	8.018	0.186	-97.682	7.882	-1.699
Carbono	9.998	0.067	-99.330	9.928	-0.703
Nitrogênio					
Oxigênio	12.157	0.208	-98.288	12.862	5.800
Flúor	14.022	0.021	-99.849	14.859	5.969
Neônio					
Sódio	4.591	0.855	-81.378	4.360	-5.039
Magnésio					
Alumínio	5.553	0.088	-98.412	4.980	-10.323
Silício	6.762	-0.036	-100.539	6.331	-6.376
Fósforo	9.740	2.164	-77.779	8.605	-11.659
Enxofre	8.283	-0.046	-100.558	7.497	-9.488
Cloro	9.355	-0.172	-101.841	8.775	-6.200
Argônio					
Potássio	3.839	0.593	-84.548	3.600	-6.220
Cálcio	6.089	2.405	-60.505	5.354	-12.062
Escândio	6.374	-0.100	-101.567	8.682	36.222
Titânio	6.749	-0.205	-103.040	9.317	38.052
Vanádio	6.221	-0.510	-108.192	10.557	69.691
Cromo	6.101	-0.665	-110.897	6.074	-0.427
Manganês					
Ferro	7.751	-0.522	-106.733	11.648	50.276
Cobalto	7.219	-0.570	-107.901	11.730	62.486
Níquel	6.484	-1.408	-121.715	12.041	85.715
Cobre	6.491	-0.272	-104.184	9.375	44.421
Zinco					
Gálio	5.569	0.044	-99.213	4.958	-10.977
Germânio	6.667	-0.096	-101.441	6.082	-8.778
Arsênio	8.975	1.907	-78.748	8.619	-3.962
Selênio	7.732	0.035	-99.546	7.541	-2.471
Bromo	8.450	-0.257	-103.043	8.148	-3.577
Criptônio					
rms		7.673		2.057	

TABELA 37 – *Gap* experimental, *gap* Kohn-Sham (KS) e *gap* DFT, para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), no esquema BP86/6-311G(d,p). Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o *gap* experimental e o *gap* KS, e entre o *gap* experimental e o *gap* DFT

BP86 / 6-311G(d,p)					
Átomos	<i>Gap</i> experimental (<i>PI</i> – <i>AE</i>) (eV)	<i>Gap</i> Kohn-Sham – KS (eV)	Erro %	<i>Gap</i> DFT (eV)	Erro %
Hidrogênio	12.844	6.533	-49.137	11.246	-12.445
Hélio					
Lítio	4.774	1.162	-75.654	4.496	-5.808
Berílio					
Boro	8.018	0.584	-92.721	7.956	-0.783
Carbono	9.998	0.542	-94.581	9.961	-0.369
Nitrogênio					
Oxigênio	12.157	1.056	-91.311	13.088	7.658
Flúor	14.022	0.931	-93.359	14.988	6.893
Neônio					
Sódio	4.591	1.016	-77.881	4.320	-5.898
Magnésio					
Alumínio	5.553	0.308	-94.458	5.039	-9.250
Silício	6.762	0.202	-97.010	6.364	-5.889
Fósforo	9.740	2.321	-76.167	8.515	-12.584
Enxofre	8.283	0.359	-95.663	7.573	-8.568
Cloro	9.355	0.242	-97.417	8.818	-5.743
Argônio					
Potássio	3.839	0.620	-83.847	3.557	-7.340
Cálcio	6.089	2.380	-60.916	5.265	-13.532
Escândio	6.374	0.343	-94.625	8.551	34.164
Titânio	6.749	0.201	-97.020	9.601	42.249
Vanádio	6.221	-0.572	-109.198	10.997	76.760
Cromo	6.101	-0.575	-109.421	5.967	-2.193
Manganês					
Ferro	7.751	0.202	-97.388	11.370	46.688
Cobalto	7.219	0.030	-99.589	11.542	59.888
Níquel	6.484	0.228	-96.479	11.652	79.714
Cobre	6.491	0.030	-99.531	9.681	49.129
Zinco					
Gálio	5.569	0.255	-95.417	4.982	-10.542
Germânio	6.667	0.110	-98.351	6.091	-8.639
Arsênio	8.975	2.088	-76.732	8.546	-4.775
Selênio	7.732	0.171	-97.790	7.423	-3.992
Bromo	8.450	0.050	-99.404	8.149	-3.567
Criptônio					
rms		7.217		2.049	

TABELA 38 – *Gap* experimental, *gap* Kohn-Sham (KS) e *gap* DFT, para os 36 primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr), no esquema BLYP/6-311G(d,p). Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o *gap* experimental e o *gap* KS, e entre o *gap* experimental e o *gap* DFT

BLYP / 6-311G(d,p)					
Átomos	<i>Gap</i> experimental (<i>PI</i> – <i>AE</i>) (eV)	<i>Gap</i> Kohn-Sham – KS (eV)	Erro %	<i>Gap</i> DFT (eV)	Erro %
Hidrogênio	12.844	8.832	-31.239	11.313	-11.924
Hélio					
Lítio	4.774	1.395	-70.769	4.588	-3.899
Berílio					
Boro	8.018	0.614	-92.344	8.118	1.247
Carbono	9.998	0.598	-94.015	10.113	1.145
Nitrogênio					
Oxigênio	12.157	0.860	-92.927	13.183	8.442
Flúor	14.022	0.820	-94.153	15.085	7.582
Neônio					
Sódio	4.591	0.917	-80.032	4.422	-3.676
Magnésio					
Alumínio	5.553	0.272	-95.109	5.091	-8.314
Silício	6.762	0.188	-97.219	6.430	-4.907
Fósforo	9.740	2.011	-79.351	8.453	-13.215
Enxofre	8.283	0.215	-97.405	7.635	-7.819
Cloro	9.355	0.146	-98.441	8.884	-5.034
Argônio					
Potássio	3.839	0.601	-84.336	3.630	-5.447
Cálcio	6.089	2.362	-61.206	5.323	-12.567
Escândio	6.374	0.270	-95.756	8.769	37.584
Titânio	6.749	0.304	-95.496	9.801	45.216
Vanádio	6.221	-0.395	-106.351	11.052	77.648
Cromo	6.101	-0.934	-115.313	6.110	0.157
Manganês					
Ferro	7.751	0.063	-99.182	11.540	48.878
Cobalto	7.219	0.067	-99.069	11.714	62.267
Níquel	6.484	0.154	-97.625	11.971	84.624
Cobre	6.491	-0.069	-101.065	10.150	56.356
Zinco					
Gálio	5.569	0.164	-97.059	5.039	-9.526
Germânio	6.667	0.052	-99.216	6.151	-7.729
Arsênio	8.975	1.737	-80.640	8.469	-5.630
Selênio	7.732	0.007	-99.905	7.495	-3.059
Bromo	8.450	0.010	-99.887	8.236	-2.537
Criptônio					
rms		7.234		2.153	

TABELA 39 – *Gap* experimental, *gap* Kohn-Sham (KS) e *gap* DFT, para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), no esquema LSDA/aug-cc-pV5Z. Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o *gap* experimental e o *gap* KS, e entre o *gap* experimental e o *gap* DFT

LSDA / aug-cc-pV5Z					
Átomos	<i>Gap</i> experimental ($PI - AE$) (eV)	<i>Gap</i> Kohn-Sham – KS (eV)	Erro %	<i>Gap</i> DFT (eV)	Erro %
Hidrogênio	12.844	4.599	-64.194	8.710	-32.186
Hélio					
Lítio	4.774				
Berílio					
Boro	8.018	0.192	-97.601	5.721	-28.651
Carbono	9.998	0.079	-99.213	7.843	-21.557
Nitrogênio					
Oxigênio	12.157	0.305	-97.489	9.748	-19.818
Flúor	14.022	0.131	-99.065	11.652	-16.902
Neônio					
Sódio	4.591				
Magnésio					
Alumínio	5.553	0.101	-98.177	4.192	-24.500
Silício	6.762	0.010	-99.855	5.622	-16.862
Fósforo	9.740	2.173	-77.689	7.990	-17.970
Enxofre	8.283	0.062	-99.248	7.173	-13.404
Cloro	9.355	0.000	-99.997	8.319	-11.075
rms		9.212		2.167	

TABELA 40 – *Gap* experimental, *gap* Kohn-Sham (KS) e *gap* DFT, para os 20 primeiros átomos da tabela periódica (H-Ca), no esquema BLYP/aug-cc-pV5Z. Também são apresentados os erros totais e os erros individuais calculados entre o *gap* experimental e o *gap* KS, e entre o *gap* experimental e o *gap* DFT

BLYP / aug-cc-pV5Z					
Átomos	<i>Gap</i> experimental (<i>PI</i> – <i>AE</i>) (eV)	<i>Gap</i> Kohn-Sham – KS (eV)	Erro %	<i>Gap</i> DFT (eV)	Erro %
Hidrogênio	12.844	7.494	-41.656	8.955	-30.282
Hélio					
Lítio	4.774				
Berílio					
Boro	8.018	0.616	-92.320	5.843	-27.134
Carbono	9.998	0.609	-93.906	7.912	-20.865
Nitrogênio					
Oxigênio	12.157	0.949	-92.197	9.999	-17.754
Flúor	14.022	0.928	-93.382	11.782	-15.974
Neônio					
Sódio	4.591				
Magnésio					
Alumínio	5.553	0.290	-94.786	4.202	-24.324
Silício	6.762	0.214	-96.841	5.650	-16.448
Fósforo	9.740	2.017	-79.296	7.759	-20.339
Enxofre	8.283	0.335	-95.953	7.243	-12.549
Cloro	9.355	0.279	-97.018	8.351	-10.732
rms		8.628		2.073	

Segundo as TABELAS 36-38, as quais apresentam os resultados dos cálculos com a base 6-311G(d,p), olhando-se os valores dos desvios totais e os erros quadráticos nota-se que o *gap* correto Δ (*gap* KS corrigido com a descontinuidade, equação 41) fornece erros bem menores que o *gap* KS, em relação aos valores do *gap* experimental. Isto indica o sucesso da aplicação da descontinuidade (equação 50) para a correção de *gaps* KS, para os átomos estudados!

Com relação ao *gap* KS, nota-se que para os três funcionais utilizados (LSDA – TABELA 36, BP86 – TABELA 37, e BLYP – TABELA 38), os erros percentuais obtidos para essa quantidade, em relação aos resultados experimentais, são todos

muito grandes, sendo todos superiores a 60% (exceto para o átomo de H calculado nos funcionais BP86 e BLYP, onde os erros percentuais são respectivamente 49.137% e 31.239%).

Em contrapartida, o *gap* corrigido apresenta erros de até 15% para todos os átomos e para os três funcionais, exceto para os átomos dos metais de transição escândio, titânio, vanádio, ferro, cobalto, níquel, e cobre. Os erros para estes grupos de átomos são bastante significativos estando entre 36.222% (Sc) e 85.715% (Ni) para o funcional LSDA, entre 34.164% (Sc) e 79.714% (Ni) para o funcional BP86 e entre 37.584% (Sc) e 84.624% (Ni) para o BLYP. Portanto, o maior erro apresentado pelo *gap* DFT entre os três funcionais utilizados é para o átomo de níquel (seguido dos átomos de vanádio e cobalto).

Com relação aos cálculos com a base aug-cc-pV5Z nos funcionais LSDA e BLYP (TABELAS 38 e 39 respectivamente), conforme já mostrado para os cálculos na base 6-311G(d,p), observa-se que a descontinuidade corrige bem os cálculos de *gap* DFT, uma vez que os erros entre os valores experimentais do *gap* e os valores de *gap* KS são todos maiores que os erros entre os valores experimentais do *gap* e os do *gap* DFT. Nota-se ainda que os erros entre os valores experimentais do *gap* e os valores do *gap* DFT são todos maiores que os mesmos erros obtidos com a base 6-311G(d,p), para os funcionais LSDA e BLYP. Outra observação é que todos os valores dos desvios do *gap* KS em relação ao experimental obtidos com base aug-cc-pV5Z para os funcionais LSDA e BLYP deram resultados bastante próximos aos mesmos erros mas obtidos com a base 6-311G(d,p), para os funcionais LSDA e BLYP. Isto demonstra que embora a base aug-cc-pV5Z seja muito maior que a 6-311G(d,p) e por isso mais indicada para a descrição de orbitais de fronteira HOMO e LUMO (ambos utilizados no cálculo da descontinuidade e do *gap* KS), os

resultados dos cálculos para a descontinuidade foram bem melhores com a base 6-311G(d,p) para os átomos estudados que com a aug-cc-pV5Z, o que demonstra que a triagem feita para a escolha de melhores funções de base foi realizada com sucesso.

Segundo os erros quadráticos (rms) mostrados nas TABELAS 36-38, as quais mostram dados referentes à base 6-311G(d,p) nos funcionais LSDA, BP86 e BLYP respectivamente, nota-se que embora os três funcionais tiveram um desempenho bastante próximo, o funcional BP86 foi o mais eficiente na descrição do *gap* correto em relação ao experimental (rms igual a 2.049 eV) enquanto o BLYP foi o menos eficiente (rms igual a 2.153 eV). O LSDA foi o funcional intermediário com um erro quadrático de 2.057. No entanto para a base aug-cc-pV5Z (TABELAS 39 e 40) o erro quadrático aponta um melhor desempenho do funcional BLYP sobre o LSDA (2.073 contra 2.167 eV) na descrição do *gap* correto em relação ao experimental.

Como última observação, nota-se que embora os erros entre o *gap* DFT e o *gap* experimental sejam bastante grandes para os átomos de transição, para o átomo de cromo (também um elemento de transição), na base 6-311G(d,p), este desvio é bastante pequeno, para os três funcionais utilizados (-0.427, -2.193 e 0.157% para os funcionais LSDA, BP86 e BLYP, TABELAS 36-38, respectivamente). É importante ressaltar que há uma incoerência física nos valores negativos de *gap* KS obtidos com o programa Gaussian 98 para o átomo de cromo na base 6-311G(d,p) com os três funcionais citados (seção 4.2), no entanto, o programa de malha numérica OPMKS mostrou que os valores de *gap* KS para o átomo de cromo com os três funcionais estudados seriam ligeiramente positivos ou próximos de zero, o que significa que se o *gap* KS fosse estimado de forma coerente com a base 6-311G(d,p) ainda assim os valores de *gap* DFT seriam próximos aos *gaps* experimentais. Isto demonstra que a inflexão mostrada pelas curvas da descontinuidade para o átomo de cromo

(FIGURAS 5-7) pode estar correta; além disso, nota-se ainda que para os átomos vizinhos ao cromo (escândio a vanádio e ferro a cobre) o *gap* DFT está muito distante do experimental, o que indica que ou os valores do *gap* KS ou os valores da descontinuidade (ou ambos) calculados para estes átomos não são bons. Se os valores da descontinuidade realmente não forem bons, ela deveria ser menor do que a calculada de forma a produzir *gaps* DFT mais próximos ao experimental; assim sendo, o contorno da descontinuidade (FIGURAS 5-7) estaria mais correto para o átomo de cromo do que para seus átomos vizinhos, sendo que para os átomos vizinhos a curva teria de ser “mais baixa” e dependendo da quantia deste “abaixamento”, a inflexão notada para o átomo de cromo poderia até mesmo deixar de ser notada. A questão dos átomos de transição permanece portanto sem maiores conclusões e se constitui num objeto de estudos futuros, uma vez que não se sabe ainda qual das duas quantidades, *gap* KS ou descontinuidade (ou ainda se as duas e em que proporções), erram mais na obtenção do *gap* DFT para os átomos de transição.

4.6 Cálculo da descontinuidade para fragmentos de poliacetileno

Após a aplicação da Equação (50) a sistemas atômicos (localizados), foram investigadas as conseqüências da mesma para sistemas estendidos, em especial para polímeros semicondutores, uma vez que o erro envolvido em cálculos DFT para o *gap* de semicondutores costuma ser atribuído em sua maior parte à descontinuidade do potencial de troca e correlação (v_{xc}).

Os cálculos DFT incluem efeitos de correlação com custos computacionais relativamente pequenos, os quais são da mesma ordem de magnitude dos custos

necessários aos cálculos Hartree-Fock (com ligeira vantagem para a DFT) [90], sendo que os cálculos Hartree-Fock além de não incluírem efeitos de correlação produzem valores muito grandes para a -energia do *gap* [91]. Embora incluídos os efeitos de correlação em sua estrutura, nos cálculos de *gaps* (conforme já comentado na seção 2.6) a DFT trata os sistemas como sendo muito metálicos em sua natureza no sentido que subestima significativamente *gaps* moleculares [39]. Isto se deve ao fato dos potenciais de troca e correlação aproximados (LDA, GGA e híbridos) apresentarem problemas como o erro da auto-interação e o conseqüente comportamento assintótico, além de não levarem em conta a descontinuidade do potencial de troca e correlação verdadeiro (seção 2.5). No entanto, alguns trabalhos mostraram que o problema da subestimação do *gap* de semicondutores e isolantes se deve principalmente à descontinuidade do potencial de troca e correlação v_{xc} .

Por exemplo, no trabalho da referência [3], Godby, Schlüter e Sham obtêm um apurado potencial de troca e correlação para silício usando a aproximação GW, o que os permite mostrar que os erros no *gap* do silício que ocorrem em cálculos LDA também ocorrem com um potencial de troca e correlação apurado da DFT, sendo portanto estes erros inerentes à estrutura de banda produzida pela DFT no estado fundamental e conseqüentes à presença da descontinuidade, a qual, segundo a referência [3], é responsável por mais de 80% do erro do *gap* da LDA. Também na referência [92] foi mostrado que, para um modelo simples e monodimensional de estrutura de bandas de um semicondutor descrito por um conjunto de base de duas ondas planas, a descontinuidade é uma fração significativa do *gap*. Na referência [4], Godby, Schlüter e Sham estudaram os sistemas de silício, diamante, e as ligas de gálio-arsênio, e alumínio-arsênio, onde calcularam potenciais de troca e correlação sem a utilização da LDA e encontraram novamente que cerca de 80% do erro do *gap*

obtido pela LDA está também presente nos resultados obtidos com uma DFT sem aproximações no funcional de troca e correlação; este erro foi atribuído em sua maior parte à descontinuidade intrínseca ao potencial de troca e correlação.

Conforme já comentado na seção 2.2, para um polímero se tornar um condutor é necessário que ele possua elétrons livres; uma condição favorável para isso é que ele possua ligações duplas conjugadas. Dessa maneira, fragmentos de poliacetileno foram escolhidos para os cálculos deste trabalho, os quais possuem as duplas ligações conjugadas além de serem estruturas relativamente simples para serem exploradas por cálculos teóricos (uma vez que envolvem apenas átomos de carbono e hidrogênio em sua estrutura além de poderem ser representados “unidimensionalmente”).

É conhecido que a LSDA não fornece resultados satisfatórios para cálculos de otimização de geometria de poliacetileno, uma vez que não reproduz bem os comprimentos de ligação das duplas ligações alternadas entre os átomos de carbono, predizendo comprimentos de ligação praticamente iguais, todos mostrando tendência para duplas ligações, representando o poliacetileno como um metal monodimensional em vez de um isolante ou semicondutor [39, 90]. Um dos sucessos iniciais dos funcionais GGA foi sua habilidade em prever valores razoáveis para a alternância dos comprimentos de ligação do poliacetileno (isto é, a diferença do comprimento de ligação entre as ligações simples e duplas adjacentes) [39, 90]. Assim, neste trabalho, para a otimização dos fragmentos de polímeros (oligômeros), foi escolhido o funcional BLYP (e o conjunto de base 6-311G(d,p)) entre os dois demais, LSDA e BP86, em razão daquele funcional ter demonstrado reproduzir de maneira bastante satisfatória, em relação à literatura, os valores da descontinuidade dos átomos Li e Be, e também por se tratar de um funcional do tipo GGA.

Para este trabalho foram utilizados fragmentos de poliacetileno na forma *trans-transóide* [90] (FIGURA 3), os quais foram construídos de 3 em 3 monômeros, iniciando em 3 e terminando em 30 ($M=3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27$ e 30) de forma a ser possível construir um gráfico da descontinuidade em função do número de monômeros de acetileno. Como a descontinuidade é calculada através da relação (50), cada valor da descontinuidade obtido para cada fragmento envolveu uma otimização da estrutura neutra e uma da correspondente estrutura aniônica. As estruturas aniônicas foram obtidas mediante a adição de uma carga negativa à correspondente estrutura neutra. A descontinuidade obtida dessa forma, onde são otimizadas tanto as estruturas neutras como as aniônicas, é rotulada de descontinuidade adiabática. Além deste tipo de cálculo para a descontinuidade, também foram realizados aqui cálculos da descontinuidade vertical. O termo adiabático foi utilizado em alusão ao termo afinidade eletrônica adiabática, a qual é calculada como a diferença de energia entre as espécies neutra e aniônica, sendo que ambas são otimizadas. Já o termo vertical para a descontinuidade foi utilizado em alusão ao termo afinidade eletrônica vertical, a qual é calculada como a diferença da energia obtida para a forma neutra otimizada e a energia obtida para o ânion, sendo que o ânion é construído pela adição de uma carga negativa à geometria neutra já otimizada [88]; ainda, a afinidade vertical pode ser obtida pelo negativo da energia do HOMO da referida forma aniônica.

Até o fragmento de 15 monômeros (portanto, para os fragmentos de 3, 6, 9, 12 e 15 monômeros) foram feitos cálculos de frequência após as otimizações para as duas espécies (neutra e aniônica). O ideal seria que os cálculos de frequência fossem seguidos a todas as otimizações de geometria de todos os fragmentos; mas, uma vez que cálculos de frequência são extremamente custosos computacionalmente (tanto

em termos de tempo de cálculo quanto de espaço em disco necessário), só foi viável realizar tais cálculos até $M=15$. Uma das otimizações (fragmento $M=12$, espécie neutra) apresentou uma frequência negativa, e o estudo desta estrutura otimizada, em comparação às outras otimizadas e confirmadas em mínimo de energia, possibilitou a observação de que a estrutura com frequência negativa possuía ângulos diedros que desviavam em até 0.050 do valor de 180° enquanto as demais estruturas que não apresentaram problemas de frequência negativa tiveram ângulos diedros iguais a 180° (ou com mínimos desvios a este valor, de no máximo 0.0002 para mais ou para menos). Portanto, o que foi feito em seguida para as otimizações dos fragmentos superiores a $M=15$ (as quais não envolveram cálculos de frequência) foi “congelar” os ângulos diedros em 180° (ou seja, foram feitas otimizações parciais²⁹). Ressalta-se ainda que para as otimizações até o fragmento de 15 monômeros foi utilizado o esquema de três passos apresentado no capítulo 3, ou seja, antes da otimização final no funcional BLYP e na base 6-311G(d,p), duas otimizações precedentes foram feitas, uma no esquema HF/STO-3G e outra no esquema HF/3-21G(d). Após o fragmento de 15 monômeros, para que houvesse economia de tempo e também para facilitar a convergência, a estrutura de entrada dos fragmentos de $M=18, 21, 24, 27$ e 30 monômeros foi construída com base nos valores de comprimentos de ligação, ângulos e ângulos diedros obtidos para as estruturas já otimizadas anteriores a $M=18$, ou seja, a partir das tendências apresentadas para os comprimentos de ligação, ângulos e ângulos diedros dos fragmentos de $M=3, 6, 9, 12$ e 15 monômeros (tanto para as espécies neutras como para as aniônicas) já otimizados.

Os resultados da descontinuidade adiabática obtidos para os fragmentos de polímeros (M) são listados na TABELA 41 e representados na FIGURA 23 (grafados

²⁹ Mesmo com otimizações parciais, os cálculos resultaram extremamente custosos – por exemplo, apenas um dos arquivos gerados na otimização do fragmento de 27 monômeros gerou em torno de 805 MEGABYTES.

em preto com o símbolo ●). A TABELA 41 traz também os valores das energias do LUMO e HOMO utilizados para o cálculo da descontinuidade. A FIGURA 24 traz ainda a descontinuidade adiabática (traçada em preto com o símbolo ●) representada em função de $1/M$; este tipo de gráfico permite uma melhor conclusão a respeito da tendência da curva. Observando-se as FIGURA 23 e 24 nota-se que a descontinuidade diminui lentamente na medida em que o número M de monômeros cresce. Uma confiável extrapolação ao limite termodinâmico ($M \rightarrow \infty$), contudo, não é viável para resultados além de $M \approx 60$, considerando que neste trabalho o valor máximo de M é 30. Uma cadeia de fragmentos de poliacetileno (oligômeros) deve possuir em média mais de 100 monômeros de acetileno para ser considerada um polímero; assim sendo, a extrapolação da curva da descontinuidade obtida para um M tal que caracterizasse um polímero não pode ser feita com segurança, e conseqüentemente, nenhuma conclusão pode ser tirada a respeito da descontinuidade conforme $M \rightarrow \infty$. Assim, segundo este trabalho, ainda permanece em aberto a questão de se a descontinuidade é de fato zero ou não no infinito.

TABELA 41 – Cálculo da descontinuidade adiabática utilizando a nova proposta apresentada (equação 50), para fragmentos de poliacetileno otimizados no esquema BLYP/6-311G(d,p)

BLYP / 6-311G(d,p)				
M	Valores de energia do LUMO para fragmentos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para fragmentos aniônicos (E_H)	Descontinuidade adiabática (E_H)	Descontinuidade adiabática (em eV)
3	-0.077	0.094	0.171	4.665
6	-0.100	0.026	0.126	3.421
9	-0.109	-0.008	0.101	2.752
12	-0.114	-0.029	0.085	2.324
15	-0.117	-0.043	0.074	2.024
18	-0.119	-0.053	0.066	1.797
21	-0.121	-0.061	0.060	1.620
24	-0.122	-0.068	0.055	1.483
27	-0.123	-0.073	0.050	1.366
30	-0.124	-0.077	0.047	1.267

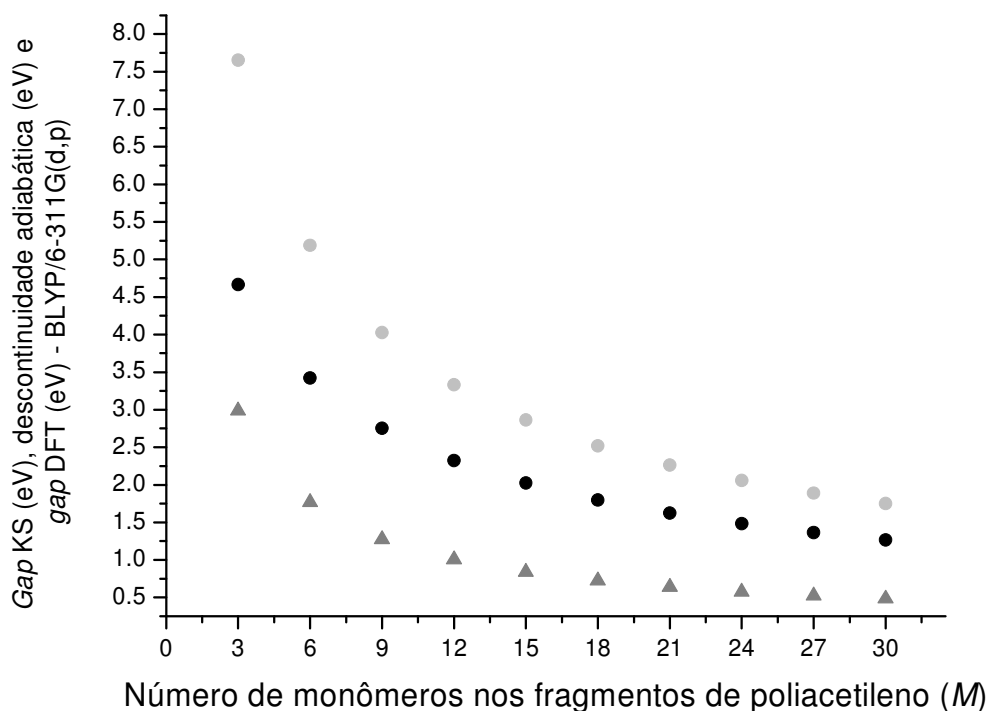


FIGURA 23 – Gráficos do gap KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade adiabática (eV) (representada em preto com ●) e do gap DFT (representado em cinza claro com ●), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função do número de monômeros de acetileno ($M=3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27$ e 30).

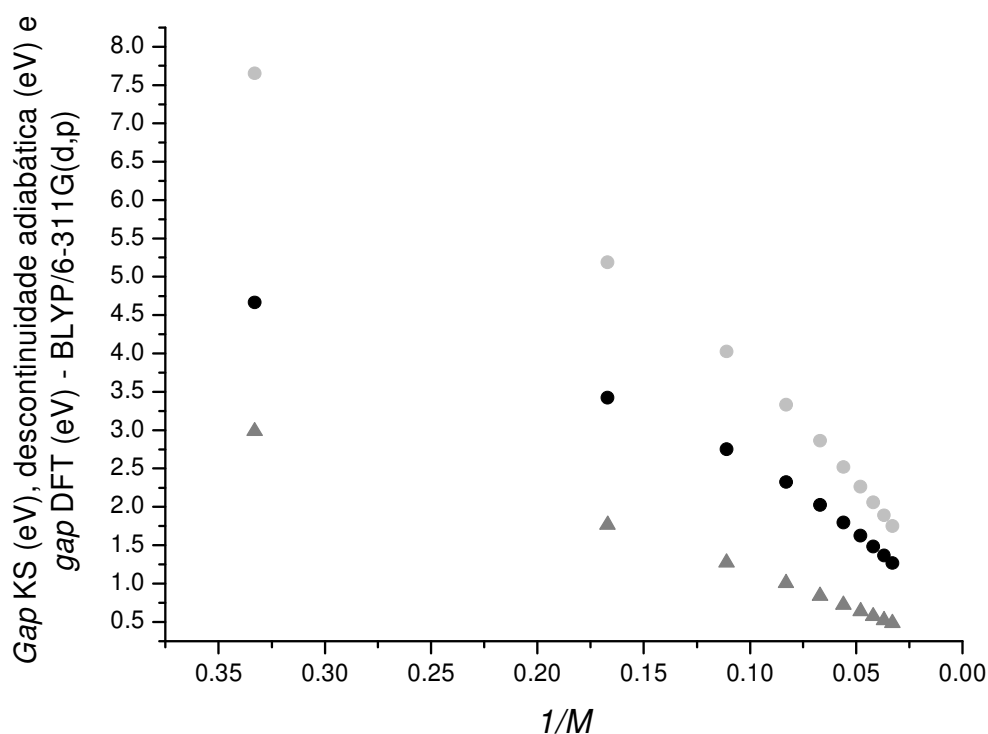


FIGURA 24 – Gráficos do *gap* KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade adiabática (eV) (representada em preto com ●) e do *gap* DFT adiabático (representado em cinza claro com ●), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função do número de monômeros de acetileno ($M=3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27$ e 30) e grafados em função de $1/M$.

Também foram calculados neste trabalho os *gaps* KS para os fragmentos de poliacetileno com o esquema BLYP/6-311G(d,p). Os resultados são apresentados na TABELA 42; ainda, a TABELA 42 re-apresenta os valores da descontinuidade adiabática obtidos para os fragmentos estudados. Comparando os resultados obtidos para o *gap* KS e a descontinuidade adiabática nota-se que os valores da descontinuidade adiabática são sempre maiores que aqueles do *gap* KS. Levando em conta que o *gap* correto na DFT pode ser calculado como a soma do *gap* KS com a descontinuidade (equação 41), fica claro pelos presentes resultados que a descontinuidade representa a maior parte do erro envolvido no cálculo do *gap* DFT; estes resultados concordam completamente com aqueles da literatura comentados anteriormente, os quais mostram que a maior parte do *gap* DFT correto é

representado pela descontinuidade. Ainda, segundo a TABELA 42, nota-se que conforme M aumenta, os valores do *gap* KS decrescem. A FIGURA 23 representa graficamente, além da curva da descontinuidade, os valores do *gap* KS (representado em cinza escuro com o símbolo ▲) obtidos para os 10 fragmentos aqui estudados. Observando-se a FIGURA 23 nota-se que a curva da descontinuidade resulta acima da curva do *gap* KS, em razão de possuir valores maiores que o *gap* KS, porém nota-se ainda que as duas curvas possuem aspectos muito semelhantes, diminuindo muito lentamente conforme $M \rightarrow \infty$. Essa semelhança não foi observada para as curvas da descontinuidade e do *gap* KS obtidos para os átomos onde as mesmas resultaram significativamente diferentes entre si (FIGURAS 9-11).

TABELA 42 – Cálculo do *gap* Kohn-Sham (KS) utilizando a equação (48), para fragmentos de poliacetileno otimizados no esquema BLYP/6-311G(d,p). *Gap* correto DFT obtido através da equação (41) e descontinuidade adiabática, para os mesmos fragmentos

<i>M</i>	BLYP / 6-311G(d,p)					
	Valores de energia do LUMO para fragmentos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para fragmentos aniônicos (E_H)	<i>Gap</i> KS (em E_H)	<i>Gap</i> KS (em eV)	Descontinuidade adiabática (em eV)	<i>Gap</i> DFT adiabático (em eV)
3	-0.077	-0.187	0.110	2.987	4.665	7.652
6	-0.100	-0.165	0.065	1.766	3.421	5.187
9	-0.109	-0.156	0.047	1.274	2.752	4.026
12	-0.114	-0.151	0.037	1.007	2.324	3.330
15	-0.117	-0.148	0.031	0.838	2.024	2.863
18	-0.119	-0.146	0.027	0.722	1.797	2.520
21	-0.121	-0.144	0.023	0.639	1.620	2.262
24	-0.122	-0.143	0.021	0.574	1.483	2.057
27	-0.123	-0.142	0.019	0.524	1.366	1.889
30	-0.124	-0.141	0.018	0.483	1.267	1.750

Foram também analisados os valores do *gap* DFT calculados através da equação (41) com o esquema BLYP/6-311G(d,p), para os fragmentos de poliacetileno aqui estudados. Tais valores são apresentados na TABELA 42. A FIGURA 23 mostra graficamente o *gap* DFT (representado em cinza claro com ●), indicando que a tendência do *gap*, segundo os cálculos, é a mesma que do *gap* KS e da descontinuidade, ou seja, a curva do *gap* decai lentamente para *M* tendendo a infinito. Salienta-se que para a obtenção dos valores do *gap* DFT apresentados na TABELA 42 e na FIGURA 23 utilizou-se a descontinuidade adiabática.

Nota-se (TABELA 43) que as energias totais resultantes das otimizações para os fragmentos neutros e aniônicos tornam-se mais próximas entre si à medida que $M \rightarrow \infty$. Esta observação indica que o sistema aniônico está “percebendo” menos a adição da carga negativa, conforme *M* vai a infinito (ou seja, o sistema está

“diluindo” mais e mais a carga negativa à medida que o sistema aumenta), o que poderia ser uma possível explicação para a descontinuidade diminuir para $M \rightarrow \infty$. Esta diluição era de certa forma previsível, mas ainda assim foi mantida a adição de uma única carga negativa enquanto se aumentava o tamanho do sistema poliacetilênico em razão de se padronizar aos sistemas estendidos o mesmo procedimento utilizado para os sistemas atômicos, para os quais também uma única carga negativa era adicionada a átomos cada vez maiores. Esta padronização permitiu ainda investigar para o caso de sistemas estendidos que o procedimento de se adicionar uma única carga já não é viável para fragmentos não muito grandes de poliacetileno uma vez que para fragmentos relativamente pequenos (conforme se utilizou neste trabalho fragmentos de até 30 monômeros) os *gaps* DFT corretos aqui calculados já estão abaixo do experimental (dados experimentais reportam o valor de 1.8-1.9 eV para o gap de poliacetileno [89]). No entanto, é importante lembrar que para fragmentos pequenos (entre 15 e 27 monômeros) a equação da descontinuidade fornece *gaps* bastante próximos ao experimental.

TABELA 43 – Valores das energias totais (em Hartrees, E_H) obtidas nas otimizações dos fragmentos de poliacetileno estudados, neutros e aniônicos, utilizando o esquema BLYP/6-311G(d,p)

M	Energia total (Hartrees) Espécies neutras	Energia total (Hartrees) Espécies aniônicas (Geometria relaxada)	Energia total (Hartrees) Espécies aniônicas (Geometria não relaxada)
3	-233.345	-233.336	-233.328
6	-465.520	-465.556	-465.551
9	-697.696	-697.754	-697.750
12	-929.872	-929.944	-929.941
15	-1162.049	-1162.129	-1162.127
18	-1394.226	-1394.312	-1394.310
21	-1626.403	-1626.494	-1626.492
24	-1858.580	-1858.675	-1858.673
27	-2090.757	-2090.855	-2090.853
30	-2322.934	-2323.035	-2323.033

Além dos cálculos comentados acima, também foram realizados cálculos da descontinuidade vertical, a qual envolve a utilização da equação (50), mas com a energia do HOMO das estruturas aniônicas obtidas tomando-se a estrutura já otimizada das formas neutras e adicionando uma carga a cada uma delas.

O cálculo da descontinuidade vertical foi utilizado neste trabalho em razão de se obter uma melhor correspondência com os cálculos atômicos, uma vez que os átomos e seus respectivos ânions não podem ser otimizados, sofrendo variações em seus arranjos eletrônicos mas não sofrendo no entanto variações em suas “geometrias” neutras e aniônicas. Já para o caso de sistemas moleculares, como é o caso do poliacetileno, observam-se os efeitos da relaxação em suas estruturas, ou seja, deformações na estrutura aniônica em relação à correspondente estrutura neutra frente à adição de uma carga. Assim, no cálculo da descontinuidade vertical para os fragmentos de poliacetileno os efeitos de relaxação não são levados em conta uma vez que uma carga negativa é adicionada à estrutura neutra já otimizada.

Através do cálculo da descontinuidade vertical pretende-se ainda explorar mais uma vez a tendência da descontinuidade (assim também como a tendência do *gap* DFT) conforme $M \rightarrow \infty$.

A TABELA 44 apresenta os valores da descontinuidade vertical, os quais foram obtidos com os mesmos valores das energias de LUMO dos fragmentos neutros já apresentadas na TABELA 41, alterando apenas os valores das energias do HOMO dos fragmentos aniônicos. A TABELA 44 mostra também o novo *gap* DFT obtido pela soma do *gap* KS (TABELA 42) e da descontinuidade vertical, quantidades essas calculadas para os 10 fragmentos de poliacetileno estudados. Para efeito de comparação, a TABELA 44 traz ainda os valores obtidos para a descontinuidade adiabática (já apresentada na TABELA 42). A FIGURA 25 representa graficamente a descontinuidade vertical, o *gap* KS e o *gap* vertical, em função de M , e a FIGURA 26 os re-apresenta em função de $1/M$. A descontinuidade vertical está representada em preto com o símbolo ■, o *gap* KS em cinza escuro com o símbolo ▲, e o *gap* DFT obtido aqui com a descontinuidade vertical em cinza claro com o símbolo ■.

TABELA 44 – Cálculo da descontinuidade vertical utilizando a nova proposta apresentada (equação 50), para fragmentos de poliacetileno otimizados no esquema BLYP/6-311G(d,p). A fim de se poder comparar os valores da descontinuidade vertical com a adiabática (apresentados na TABELA 42), os valores desta última são repetidos na penúltima coluna. Na última coluna estão os valores obtidos para o *gap* DFT vertical

<i>M</i>	BLYP / 6-311G(d,p)					
	Valores de energia do LUMO para fragmentos neutros (E_H)	Valores de energia do HOMO para fragmentos aniônicos (E_H)	Descontinuidade vertical (em E_H)	Descontinuidade vertical (em eV)	Descontinuidade adiabática (em eV)	<i>Gap</i> DFT vertical (em eV)
3	-0.077	0.110	0.187	5.093	4.665	8.079
6	-0.100	0.036	0.136	3.707	3.421	5.474
9	-0.109	0.000	0.109	2.973	2.752	4.246
12	-0.114	-0.022	0.092	2.507	2.324	3.513
15	-0.117	-0.037	0.080	2.181	2.024	3.019
18	-0.119	-0.048	0.071	1.939	1.797	2.661
21	-0.121	-0.057	0.064	1.750	1.620	2.389
24	-0.122	-0.063	0.059	1.599	1.483	2.174
27	-0.123	-0.069	0.054	1.475	1.366	1.998
30	-0.124	-0.073	0.050	1.371	1.267	1.854

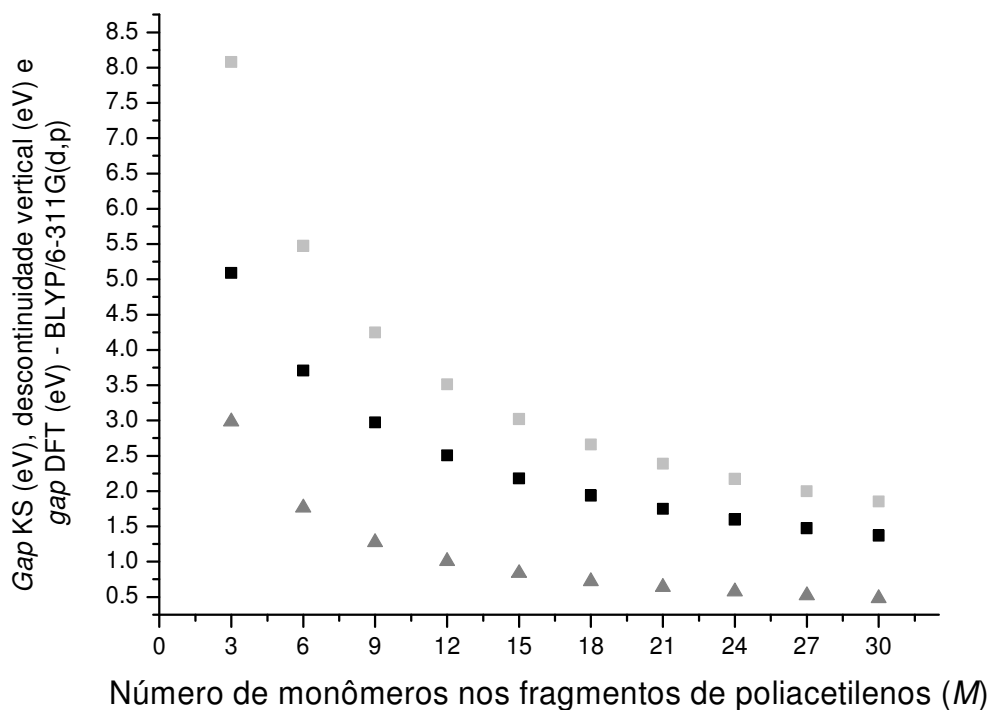


FIGURA 25 – Gráficos do *gap* KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade vetical (eV) (representada em preto com ■) e do *gap* DFT (representado em cinza claro com ◼), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função do número de monômeros de acetileno ($M=3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27$ e 30).

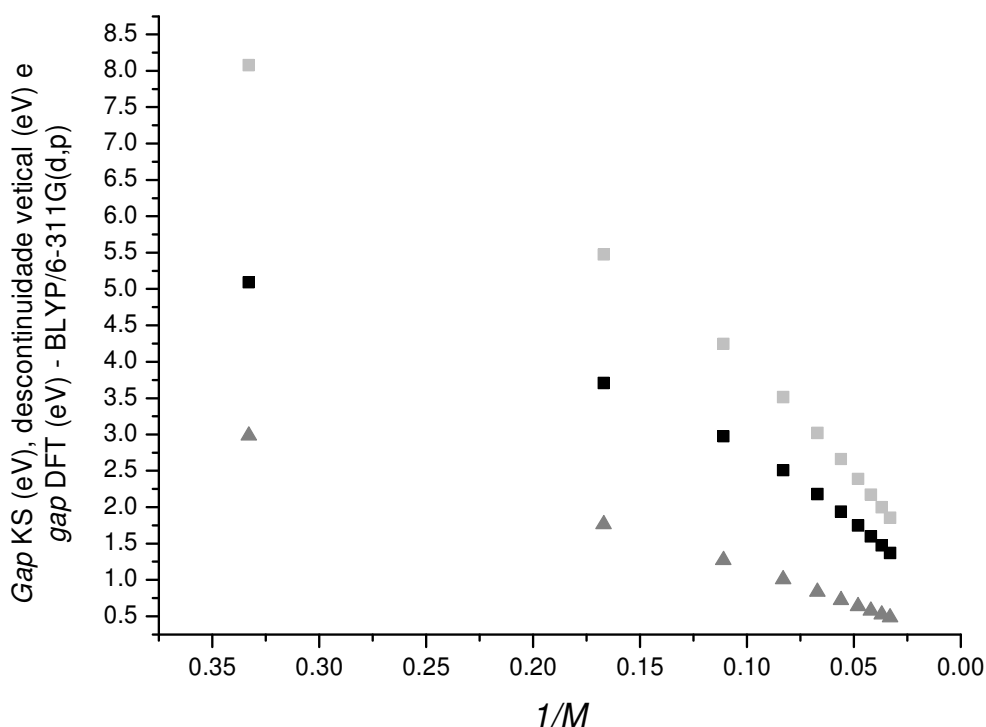


FIGURA 26 – Gráficos do *gap* KS (eV) (representado em cinza escuro com ▲), da descontinuidade vertical (eV) (representada em preto com ■) e do *gap* DFT (representado em cinza claro com ■), calculados com o esquema BLYP/6-311G(d,p) e grafados em função de $1/M$.

Nota-se (TABELA 44) que $\Delta_{xc}^{vert} > \Delta_{xc}^{adiab}$, mas as duas descontinuidades apresentam qualitativamente o mesmo comportamento em função de M .

As energias totais obtidas para os fragmentos aniônicos não-relaxados foram apresentadas na TABELA 43. Também neste caso se nota que as energias totais dos fragmentos aniônicos se tornam mais próximas das energias totais dos fragmentos neutros à medida que $M \rightarrow \infty$. Portanto, ainda que o sistema aniônico seja não-relaxado, ele também “dilui” cada vez mais a carga negativa a ele adicionada à medida que $M \rightarrow \infty$, e conforme comentado para a descontinuidade adiabática, esta “diluição” poderia ser uma possível explicação para a descontinuidade vertical decair para $M \rightarrow \infty$.

Em adição, observa-se ainda (FIGURA 25) que os aspectos das curvas da descontinuidade vertical, *gap* KS e *gap* DFT recalculado permanecem bastante semelhantes.

Capítulo 5
CONCLUSÕES

“Difícilmente encontramos pessoas de bom senso a não ser aquelas que concordam conosco.”
(La Rochefoucauld)

5. CONCLUSÕES

Exploramos um novo procedimento para o cálculo DFT do *gap* no espectro de sistemas de muitos elétrons, *obtendo a contribuição da descontinuidade do potencial de troca e correlação por meio de um cálculo de dois tipos de afinidades eletrônicas, explicitado na equação (50).*

Calculou-se primeiramente a descontinuidade para Li e Be com a nova metodologia proposta, utilizando-se quatorze funcionais diferentes (B3LYP, PW91PW91, LSDA, BLYP, B3PW91, B1LYP, BPW91, B3P86, BP86, BHandHLYP, MPW1PW91, MPWLYP, G96PW91 e XAlpha) com esquemas variados de conjuntos de funções de base. Os valores encontrados para a descontinuidade foram comparados com valores da descontinuidade do Li e Be reportados na literatura. Este procedimento permitiu a seleção de três funcionais – LSDA, BP86 e BLYP, e um conjunto de base, a 6-311G(d,p), para o cálculo da descontinuidade dos demais átomos (de H a Kr). Os valores da descontinuidade obtidos foram então representados graficamente para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica (H-Kr). As curvas da descontinuidade calculadas com os três funcionais citados, na base 6-311G(d,p) estão em bastante concordância entre si mostrando uma fraca dependência com os funcionais utilizados. Nota-se também que a descontinuidade é uma propriedade que apresenta certa periodicidade, com intervalos crescentes que vão dos átomos de Li ao F, do Na ao Cl, e do Ca ao Co. Neste último intervalo observa-se que no átomo de cromo a curva faz uma inflexão,

mostrando ou uma tendência na descontinuidade do cromo diferente da descontinuidade dos demais átomos vizinhos (Ca ao Co), ou uma incapacidade dos métodos teóricos em estimar corretamente a descontinuidade para o cromo. Num segundo momento, as curvas da descontinuidade obtidas com os três funcionais citados na base 6-311G(d,p) foram comparadas a quatro propriedades periódicas: afinidade eletrônica, potencial de ionização, eletronegatividade e dureza. Notou-se que existe uma tendência semelhante da descontinuidade com relação a essas quatro propriedades, no sentido que os intervalos crescentes e decrescentes são semelhantes; no entanto, o aspecto geral da curva da descontinuidade é bastante diferente daquele das referidas propriedades. Esta diferença mostra que *a descontinuidade realmente descreve aspectos da física da interação elétron-elétron não descritos por estas grandezas mais conhecidas*. Dentre as quatro propriedades, a curva da descontinuidade é mais próxima à do potencial de ionização; também a eletronegatividade mostra-se próxima, exceto na região dos metais de transição (Sc a Cu), na qual estão as maiores diferenças.

Além da curva da descontinuidade, calculou-se o *gap* HOMO-LUMO Kohn-Sham (KS) para os trinta e seis primeiros átomos da tabela periódica, com os funcionais BLYP, BP86 e LSDA na base 6-311G(d,p). Em comparação à curva da descontinuidade, a curva do *gap* KS mostra-se muito diferente, além de a curva do *gap* KS não apresentar periodicidade, diferentemente da curva da descontinuidade. Também foi possível notar que os valores do *gap* KS apresentam poucas diferenças entre os funcionais utilizados (LSDA, BP86 e BLYP), para a base 6-311G(d,p), o que indica para uma fraca dependência do *gap* KS com os funcionais utilizados. No entanto, utilizando-se o programa Gaussian 98, há uma diferença marcante entre os funcionais citados que diz respeito à obtenção de valores negativos para o *gap* KS

com o funcional LSDA para diversos átomos (S, Cl, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge e Br); deste conjunto de átomos apenas três apresentam *gap* negativo com o funcional BLYP (V, Cr, e Cu) e dois com o BP86 (V e Cr).

Cálculos de *gaps* KS também foram realizados com o programa de malha numérica OPMKS para alguns átomos (S, Sc, Ti, Cr e Br) no funcional LSDA, sendo que nenhum dos cálculos obtidos com o programa OPMKS forneceu valores negativos para o *gap* KS, o que sugere que o problema de se obter *gaps* KS negativos obtidos com o programa Gaussian 98 pode estar relacionado à função de base utilizada (no caso, a 6-311G(d,p)), e não ao funcional. Esta explicação é reforçada por cálculos de *gap* KS realizados com a base aug-cc-pV5Z (parametrizada para átomos até $Z=18$), onde nenhum valor negativo para tal *gap* foi encontrado.

Embora o conjunto de base aug-cc-pV5Z não está parametrizado para os átomos de referência Li e Be, tal base foi utilizada em razão de descrever um espaço orbital bem maior que a base 6-311G(d,p), o que a torna portanto mais adequada ao estudo de orbitais de fronteira sobretudo de espécies aniônicas. Os cálculos com a base aug-cc-pV5Z foram feitos utilizando-se os funcionais LSDA e BLYP. Assim, comparando-se os valores da descontinuidade obtidos pelos esquemas BLYP/6-311G(d,p), BLYP/aug-cc-pV5Z, LSDA/aug-cc-pV5Z e LSDA/6-311G(d,p), observou-se que a descontinuidade calculada é mais sensível à mudança dos conjuntos de base utilizados (6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z) do que à mudança dos funcionais utilizados (BLYP e LSDA). Ainda, nota-se que para o mesmo funcional mas em bases diferentes (a 6-311G(d,p) e a aug-cc-pV5Z) a descontinuidade obtida com a base aug-cc-pV5Z produz valores menores que a descontinuidade calculada com a base 6-311G(d,p), sendo que estas diferenças são maiores com relação aos átomos do intervalo de B a Ne do que com relação aos átomos do intervalo de Al a

Ar, o que indica que no intervalo de Al a Ar as bases aug-cc-pV5Z e 6-311G(d,p) possuem um comportamento mais próximo.

Calculou-se também o *gap* KS para a base aug-cc-pV5Z e ao se comparar os valores de *gap* KS nas bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z para o funcional BLYP, nota-se que há maiores diferenças entre elas com respeito aos átomos de Ne, seguido de Cl, Ar e S. Para o funcional LSDA, notou-se que a diferença entre as duas bases é bem maior que a mesma diferença observada para o funcional BLYP, sendo que os casos mais evidentes estão para os átomos de Cl, F, Si, Ne e Ar, nesta ordem. Considerando o funcional LSDA, para o caso do átomo de Cl e de Si (e também de S) as grandes diferenças entre as duas bases se justificam principalmente em razão de a base 6-311G(d,p) ter fornecido valores de *gap* KS incoerentes (negativos) enquanto a base aug-cc-pV5Z forneceu valores coerentes (positivos). De maneira geral, as demais diferenças observadas entre cálculos feitos com as duas bases (ou no funcional LSDA ou no BLYP) pode ser explicada como um reflexo direto da diferença entre o espaço do orbital atômico descrito pela base 6-311G(d,p) e pela base aug-cc-pV5Z, para os orbitais de fronteira utilizados nos cálculos.

Analisando as curvas de *gaps* KS para as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z e as curvas da descontinuidade para as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z para os funcionais LSDA e BLYP, nota-se ainda que exceto para os átomos dos gases nobres utilizados, há uma melhor sobreposição entre as curvas do *gap* KS calculadas com as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z, tanto para o funcional LSDA como BLYP, que para as curvas da descontinuidade calculadas com as duas bases. Uma possível explicação para isto está no fato que para o cálculo do *gap* KS são utilizadas somente as espécies neutras e não as espécies aniônicas. No caso das espécies neutras, as diferenças entre as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z na descrição do espaço orbital

é menor do que no caso do cálculo da descontinuidade o qual utiliza espécies aniônicas; já para espécies aniônicas, a diferença entre o espaço orbital descrito pelas bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z é significativamente diferente, refletindo na não sobreposição das curvas da descontinuidade calculadas com as bases 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z, para os funcionais LSDA ou BLYP.

De acordo com os resultados dos cálculos com a base 6-311G(d,p) e aug-cc-pV5Z, nota-se que o gap DFT (ou o gap KS corrigido com a adição da descontinuidade) fornece erros bem menores que o gap KS, em relação aos valores do gap experimental. Isto indica que a aplicação da descontinuidade para a correção de gaps KS, para sistemas atômicos, foi bem sucedida. Ainda com relação à base 6-311G(d,p), nota-se que para os três funcionais utilizados (LSDA, BP86, e BLYP), os erros percentuais obtidos para o gap KS, em relação aos resultados experimentais, são todos muito grandes, sendo em geral superiores a 60%, enquanto o gap corrigido apresenta erros de até 15% para todos os átomos e para os três funcionais, exceto para os átomos dos metais de transição Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, e Cu. Os erros para estes grupos de átomos são bastante significativos estando entre 34.164% (Sc) para o funcional BP86 e 85.715% (Ni) para o LSDA. O maior erro apresentado para o gap DFT diz respeito ao átomo de níquel para os três funcionais utilizados (seguido dos átomos de vanádio e cobalto).

No geral, os desvios do gap DFT obtidos com a base 6-311G(d,p), em relação aos valores de gap experimental, são menores (e portanto melhores!) que aqueles conseguidos com a base aug-cc-pV5Z, o que mostra que embora a base aug-cc-pV5Z seja mais adequada que a 6-311G(d,p) na descrição dos orbitais de fronteira, sobretudo dos ânions, para o cálculo da descontinuidade a base 6-311G(d,p) mostra desempenho superior. *Este resultado indica que houve sucesso na triagem de*

funções de base ao apontar o conjunto 6-311G(d,p) como o mais adequado, dentre os testados, na descrição da descontinuidade.

Embora os erros entre o *gap* DFT e o *gap* experimental sejam bastante grandes para os átomos de transição, para o átomo de cromo (também um elemento de transição), na base 6-311G(d,p), este desvio é bastante pequeno, para os três funcionais utilizados (-0.427, -2.193 e 0.157% para os funcionais LSDA, BP86 e BLYP, respectivamente). Levando-se em conta que para os átomos vizinhos ao cromo (escândio a vanádio e manganês a cobre) o *gap* DFT está muito distante do experimental, o contorno da descontinuidade estaria mais correto para o átomo de cromo do que para seus átomos vizinhos o que pode indicar que a inflexão mostrada pelas curvas da descontinuidade para o átomo de Cr é correta.

Para sistemas estendidos introduzimos os conceitos da *descontinuidade adiabática* e *descontinuidade vertical*. A descontinuidade adiabática para sistemas estendidos foi calculada para fragmentos de poliacetilenos, os quais foram construídos de 3 em 3 monômeros iniciando em 3 e terminando em 30 ($M=3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, \text{ e } 30$) e otimizados com o esquema BLYP/6-311G(d,p), tanto para os fragmentos neutros como para as aniônicos. A curva da descontinuidade adiabática representada em função de M e $1/M$ mostrou que existe uma tendência desta quantidade decair na extrapolação feita para um poliacetileno de tamanho infinito. Esta mesma tendência foi mostrada pela descontinuidade vertical (na qual a energia do HOMO das estruturas aniônicas é obtida tomando-se a estrutura já otimizada das formas neutras e adicionando uma carga a cada uma delas). Ainda, as curvas que representam os *gaps* KS para os fragmentos citados também decaem conforme $M \rightarrow \infty$.

A extrapolação para $M \rightarrow \infty$, porém, é meramente indicativa, e não pode ser feita com segurança além de valores em torno de $M \approx 60$ uma vez que o valor máximo de M , no caso deste trabalho, é $M=30$. Como uma cadeia de fragmentos de poliacetileno (oligômeros), para ser considerada um polímero, deve possuir em média mais de 100 monômeros (podendo chegar a milhares), a extrapolação da nossa curva da descontinuidade para um número de fragmentos de poliacetileno que caracterizasse um polímero não pode ser feita, e conseqüentemente, não podemos tirar com segurança nenhuma conclusão a respeito da descontinuidade para $M \rightarrow \infty$. Contudo, o valor calculado para oligômeros com $M=20-30$ é bastante semelhante à diferença entre o *gap* HOMO-LUMO e o *gap* experimental.

Nota-se ainda que diferente do que ocorreu com as curvas do *gap* KS e da descontinuidade nos sistemas atômicos estudados, as curvas do *gap* KS e da descontinuidade representadas em função de M mostram aspectos muito semelhantes entre si. Porém, em concordância com o que foi observado para os sistemas atômicos, também para os caso dos fragmentos de poliacetileno a descontinuidade mostra valores maiores que o *gap* KS, indicando que a descontinuidade representa 60-85% do *gap* DFT, tanto para sistemas atômicos como para sistemas estendidos.

Como possíveis projetos futuros, mencionamos explorar as conseqüências da metodologia apresentada aqui para o cálculo da descontinuidade para fragmentos de poliacetileno circulares (nos quais as extremidades dos fragmentos são unidas); também se pretende estudar outras formas de poliacetileno (cis-transóide, trans-cisóide e cis-*gauche*), além de se fazer cálculos com funções de base de ondas planas para os poliacetileno trans-transóide. Também se pretende explorar mais o cálculo da

descontinuidade para os elementos de transição com a utilização de outros conjuntos de base. Ainda, pretende-se utilizar funcionais especiais (por exemplo, funcionais que envolvam a correção SIC) para a realização do cálculo de *gaps* em semicondutores, ou desenvolver funcionais especiais os quais sejam capazes de incluírem a descontinuidade, sem necessidade de correção *a posteriori*, tal qual foi feito nesta proposta de trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PERDEW, J.P.; LEVY, M. *Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities*. **Phys. Rev. Lett.**, v.51, n.20, p.1884-1887, 1983.
- [2] SHAM, L.J.; SCHLÜTER, M. *Density-functional theory of the energy gap*. **Phys. Rev. Lett.**, v.51, n.20, p.1888-1891, 1983.
- [3] GODBY, R.W.; SCHLÜTER, M.; SHAM, L.J. *Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron*. **Phys. Rev. Lett.**, v.56, n.22, p. 2415-2418, 1986.
- [4] GODBY, R.W., SCHLÜTER, M.; SHAM, L.J. *Trends in self-energy operators and their corresponding exchange-correlation potentials*. **Phys. Rev. B**, v.36, n.12. p. 6497-6500, 1987.
- [5] GODBY, R.W., SCHLÜTER, M.; SHAM, L.J., *Self-Energy Operators and Exchange-Correlation Potentials in Semiconductors*. **Phys. Rev. B**, v.37, n.17, p. 10159-10175, 1988.
- [6] POHL, H.A. *Introdução à mecânica quântica*. 1.ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1971. 116p.
- [7] BORGES, Célio Aécio Medeiros. *Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*. São Carlos, 2001. 124p. Dissertação(mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [8] COX, P.A. *Electronica structure and chemistry of solids*. Oxford, Oxford University Press, 1987. 259p.
- [9] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R., Jr.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GAU, S.C.; MACDIARMID, A.G. *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. **Phys. Rev. Lett.**, v.39, p.1098, 1977.
- [10] ALONSO, M.; FINN, E. *Fundamental university physics III : quantum and statistical physics*. Addison-Wesley Publishing Company, 1968.
- [11] LU, Y. *Soliton and polarons in conducting polymers*. Singapore, World Scientific, 1987.
- [12] PICHLER, K.; HALLIDAY, D.A.; BRADLEY, D.D.C.; BURN, P.L.; FRIEND, R.H.; HOLMES, A.B. *Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene)*. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.5, n.20, p.7155-7172, 1993.
- [13] RAKOVIĆ, D.; KOSTIĆ, R., GRIBOV, L.A., DAVIDOVA, I.E. *Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene)*. **Phys. Rev. B**, v.41, n.1, p.10744-10746, 1990.

- [14] CHANDROSS, M.; MAZUMDAR, S.; JEGLINSKI, S.; WEI, X.; VARDENY, Z.V.; KWOCK, E.W.; MILLER, T.M. *Excitons in poly(p-phenylene vinylene)*. **Phys. Rev. B**, v.50, n.19, p.14702-14705, 1994.
- [15] SALEM, L. *The molecular orbital theory of conjugated systems*. 3.ed. New York, W. A. Benjamin, 1972. 576p.
- [16] PEIERLS, R. E, Sir. *Quantum theory of solids*. Oxford, Clarendon Press, 1955. 229p.
- [17] JOHNSON, K.A.; ASHCROFT, N.W. *Corrections to density-functional theory band gaps*. **Phys. Rev. B**, v.58, n.23, p.15548-15556, 1998.
- [18] DREIZLER, R.M.; GROSS, E.K.U., *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Berlin, Springer-Verlag. 1990. pp.146 e 147.
- [19] CAPELLE, K. *A bird's-eye view of density-functional theory*. In: ESCOLA BRASILEIRA DE ESTRUTURA ELETRÔNICA, Juiz de Fora, 2002. **Anais**. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2003. p.1-37. (Disponível em <http://arXiv.org/archive/cond-mat>).
- [20] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M.C. *A chemist's guide to density functional theory*. 2.ed. Weinheim – Germany, Wiley-VCH, 2001. 300p.
- [21] HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Inhomogeneous electron gas*. **Phys. Rev. B**, v.136, n.3, p.864, 1964.
- [22] PILAR, F.L. *Elementary quantum chemistry*. 2.ed. New York, Dover Publications, 2001. 599p.
- [23] LEVINE, I. *Quantum chemistry*. 4.ed. New Jersey, Prentice Hall, 1991. 629p.
- [24] KOHN, W.; SHAM, L.J. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. **Phys. Rev.**, v.140, n.4A, p.1133-1138, 1965.
- [25] PERDEW, J.; KURTH, S. *Density Functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century*. In FIOLEHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M., eds. **A primer in functional theory: lecture notes in physics**. Berlin, Springer-Verlag, 2003, p.1.
- [26] LEVY, M. *Universal variational functionals of electron-densities, 1st-order density-matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem*. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, v.76, p. 6062-6065, 1979.
- [27] KRIEGER, J.B., LI, Y., IAFRATE, G.J. *Construction and application of an accurate local spin-polarized Kohn-Sham potential with integer discontinuity: exchange-only theory*. **Phys. Rev. A**, v. 45, n.1, p. 101-126, 1992.
- [28] LEE, C.T., YANG, W.T., PARR, R.G. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density*. **Phy. Rev. B**, v.37, n.2, p. 785-789, 1988.

- [29] MIEHLICH, B., SAVIN, A., STOLL, H., PREUSS, H. *Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr.* **Chem. Phys. Lett.**, v.157, n.3, p. 200-206, 1989.
- [30] PERDEW, J.P. *Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas.* **Phys. Rev. B**, v.33, n.12, p. 8822-8824, 1986.
- [31] BURKE, K., PERDEW, J.P. e WANG, Y. *Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional.* In DOBSON, J.F.; VIGNALE; G. E DAS, M.P., eds. **Electronic density functional theory: recent progress and new directions.** New York, Plenum, 1997, p.81.
- [32] PERDEW, J.P. *Electronic Structure of Solids.* Berlin, Academic Press, Verlag, 1991
- [33] PERDEW, J.P.; CHEVARY, J.A.; VOSKO, S.H.; JACKSON, K.A.; PEDERSON, M.R.; SINGH, D.J.; FIOLETTI, C. *Atoms, molecules, solids, and surfaces - applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation.* **Phys. Rev. B**, v.46, n.11, p. 6671-6687, 1992.
- [34] PERDEW, J.P.; CHEVARY, J.A.; VOSKO, S.H.; JACKSON, K.A.; PEDERSON, M.R.; SINGH, D.J.; FIOLETTI, C. *Atoms, molecules, solids, and surfaces - applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation (Vol. 46, Pg. 6671, 1992).* **Phys. Rev. B**, v.48, n.7, p.4978-4978, 1993.
- [35] PERDEW, J.P.; BURKE K.; WANG Y. *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system.* **Phys. Rev. B**, v.54, n.23, p.16533-16539, 1996.
- [36] BECKE, A.D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior.* **Phys. Rev. A**, v.38, n.6, p. 3098-3100, 1988.
- [37] SLATER, J.C. *Quantum Theory of Molecular and Solids.* New York, McGraw-Hill, 1974. v.4.
- [38] BECKE, A.D. *Density-functional Thermochemistry III: The role of exact exchange.* **J. Chem. Phys.**, v.98, n.7, p. 5648-5652, 1993.
- [39] REIMERS, J.R., CAI, Z.L.; BILIĆ, A.; HUSH, N.S. *The appropriateness of density-functional theory for the calculation of molecular electronics properties.* **Ann. N. Y. Acad. Sci.**, v.1006, p. 235-251, 2003.
- [40] CIOFINI, I.; ADAMO, C; CHERMETTE, H. *Self-interaction error in density functional theory: a mean-field correction for molecules and large systems.* **Chem. Phys.**, v.309, n.1, p. 67-76, 2005.
- [41] CHEN, J.; KRIEGER, J.B; LI, Y. *Kohn-Sham calculations with self-interaction-corrected local-spin-density exchange-correlation energy functional for atomic systems.* **Phys. Rev. A**, v. 54, n.5, p. 3939-3947, 1996.

- [42] BAERENDS, E.J.; GRITSENKO, O.V. *A quantum chemical view of density functional theory*. **J. Phys. Chem. A**, v.101, n.30, p. 5383-5403, 1997.
- [43] PARR, R.G; YANG, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York, Oxford University Press, 1989.
- [44] KOPUT, J.; PETERSON, K.A. *Ab initio potential energy surface and vibrational-rotational energy levels of X-2 Sigma(+) CaOH*. **J. Phys. Chem. A**, v.106, n.41, p. 9595-9599, 2002.
- [45] WILSON, A.K.; WOON, D.E.; PETERSON, K.A; DUNNING, T.H. *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton*. **J. Chem. Phys.** V.110, n.16, p. 7667-7676, 1999.
- [46] WOON, D.E.; DUNNING, T.H. *Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .V. Core-valence basis-sets for boron through neon*. **J. Chem. Phys.**, v.103, n.11, p. 4572-4585, 1995.
- [47] WOON, D.E.; DUNNING, T.H. *Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .IV. Calculation of static electrical response properties*. **J. Chem. Phys.**, v.100, n.4, p. 2975-2988, 1994.
- [48] PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. **Phys. Rev. B**, v.23, n.10, p. 5048-5079, 1981.
- [49] GOEDECKER, S.; UMRIGAR, C. J. *Critical assessment of the self-interaction-corrected-local-density-functional method and its algorithmic implementation*. **Phys. Rev. A**, v.55, n.3, p. 1765-1771, 1997.
- [50] PERDEW, J.P., PARR, R.G., LEVY, M.; BALDUZ, J.L. *Density-functional theory for fractional particle number - derivative discontinuities of the energy*. **Phys. Rev. Lett.**, v.49, n.23, p. 1691-1694, 1982.
- [51] GODBY, R.W.; SCHLÜTER, M.; SHAM, L.J. *Quasi-particle energies in GaAs and AlAs*. **Phys. Rev. B**, v.35, n.8, p. 4170-4171, 1987.
- [52] GODBY, R.W.; NEEDS, R.J. *Metal-insulator-transition in Kohn-Sham theory and quasiparticle theory*. **Phys. Rev. Lett.**, v.62, n.10, p. 1169-1172, 1989.
- [53] LIMA, N.A.; OLIVEIRA L.N.; CAPELLE, K. *Density-functional study of the Mott gap in the Hubbard model*. **Europhys. Lett.**, v.60, n.4, p. 601-607, 2002.
- [54] JANAK, J.F. *Proof that $\left(\frac{\delta E}{\delta n_i} = \epsilon_i\right)$ in density-functional theory*. **Phys. Rev. B**, v.18, n.12, p.7165-7168, 1978.
- [55] GODBY, R.W.; GONZÁLEZ, P.G. *Density functional theories and self-energy approaches*. In: FIOLEHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M., ed. **Lectures notes in physics: a primer in density functional theory**. Berlin, Springer-Verlay, 2003.

- [56] GALBRAITH, J.M. ; SCHAEFER III, H.F. *Concerning the applicability of density functional methods to atomic and molecular negative ions*. **J. Chem. Phys.**, v.105, n.2, p.862-864, 1996.
- [57] RÖSCH, N.; TRICKEY, S.B. *Comment on "Concerning the applicability of density functional methods to atomic and molecular negative ions"*. **J. Chem. Phys.**, v.106, n.21, p.8940-8941, 1997.
- [58] TOZER, D.J.; HANDY, N.C. *The development of new exchange-correlation functionals*. **J. Chem. Phys.**, v.108, n.6, p.2545-2555, 1998.
- [59] de OLIVEIRA, G.; MARTIN, J.M.L. *Electron affinities of the first- and second-row atoms: Benchmark ab initio and density-functional calculations*. **Phys. Rev. A**, v.60, n.2, p.1034-1045, 1999.
- [60] WU, Q.; AYERS, P.W.; YANG, W. *Density-functional theory calculations with correct long-range potentials*. **J. Chem. Phys.**, v.119, n.6, p.2978-2990, 2003.
- [61] KOOPMANS, T.C. *Ueber die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*. **Physica** **1**, n.2, p.104-113, 1934.
- [62] STOWASSER, R.; HOFFMANN, R. *What do the Kohn-Sham orbitals and eigenvalues mean?* **J. Am. Chem. Soc.**, v.121, n.14, p. 3414-3420, 1999.
- [63] ZHANG, F.T.; BACSKAY, G.B.; KABLE, S.H. *Quantum chemical determination of the equilibrium geometries and harmonic vibrational frequencies of 1,2'- and 2,2'-binaphthyl in their ground and excited (*L*-1(*a*)) electronic states*. **J. Phys. Chem. A**, v.108, n.1, p. 172-184, 2004.
- [64] ZHAN, C.G.; NICHOLS, J.A.; DIXON, D.A. *Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies*. **J. Phys. Chem. A**, v.107, n.20, p. 4184-4195, 2003.
- [65] KLEINMAN, L. *Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue*. **Phys. Rev. B**, v.56, n.19, p. 12042-12045, 1997.
- [66] KLEINMAN, L. *Reply to "Comment on 'Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue'"*. **Phys. Rev. B**, v.56, n.24, p. 16029-16030, 1997.
- [67] PERDEW, J.P.; LEVY, M. *Comment on "Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue"*. **Phys. Rev. B**, v.56, n.24, p. 16021-16028, 1997.
- [68] HANDY, N.C.; TOZER, D.J. *Excitation energies of benzene from Kohn-Sham theory*. **J. Comput. Chem.**, v.20, n.1, p. 106-113, 1999.
- [69] ARDUENGO III, A. J.; BOCKS, H.; CHEN, H.; DENK, M.; DIXON, D.A.; GREEN, J.C.; HERRMANN, W.A.; JONES, N.L.; WAGNER, M.; WEST, M. *Photoelectron-spectroscopy of a carbene/silylene/germylene series*. **J. Am. Chem. Soc.**, v.116, n.15, p. 6641-6649, 1994

- [70] ALMBLADH, C.O.; EKENBERG, U.; PEDROZA, A.C. *Accuracy of the Hartree-Fock and Local Density Approximations for electron-densities – a study for light-atoms.* **Phys. Scr.**, v.28, n.3, p.389-393, 1983.
- [71] ALMBLADH, C.O.; PEDROZA, A.C. *Density-functional exchange-correlation potentials and orbital eigenvalues for light atoms.* **Phys. Rev. A**, v.29, n.5, p.2322-2330, 1984.
- [72] JONES, R.O.; GUNNARSSON, O. *The density functional formalism, its applications and prospects.* **Rev. Mod. Phys.**, v.61, n.3, p.689-746, 1989.
- [73] FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A.; CHEESEMAN, J.R.; ZAKRZEWSKI, V.G.; MONTGOMERY, J.A. JR.; STRATMANN, R.E.; BURANT, J.C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J.M.; DANIELS, A.D.; KUDIN, K.N.; STRAIN, M.C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSSON, G.A.; AYALA, P.Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; MALICK, D.K.; RABUCK, A.D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J.B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J.V.; STEFANOV, B.B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R.L.; FOX, D.J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M.A.; PENG, C.Y.; NANAYAKKARA, A.; GONZALEZ, C.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P.M.W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M.W.; ANDRES, J.L.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E.S.; POPLE, J.A. *GAUSSIAN 98* computational program for Windows 95, 98, XP, 2000, version 5.4, Revision A.6. Pittsburgh, U.S.A., 1995-1998.
- [74] FRISCH, E.; FRISCH, M.J. *Gaussian 98: user's reference (manual version 6.1).* 2.ed. Pittsburgh, Gaussian, Inc, 1999.
- [75] BACSKAY, G.B. *A quadratically convergent Hartree-Fock (qc-scf) method - application to open-shell orbital optimization and coupled perturbed Hartree-Fock calculations.* **Chem. Phys.**, v.65, n.3, p.383-396, 1982.
- [76] PULAY, P. *Improved SCF convergence acceleration.* **J. Comput. Chem.**, v.3, n.4, p.556-560, 1982.
- [77] ENGEL, E. *OPMKS* atomic DFT program. University of Frankfurt, Germany.
- [78] BRADY, J.E.; HUMISTON, G.E. *Química Geral.* Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1986. 410p.
- [79] *HANDBOOK of chemistry and physics.* Boca Raton, Florida, CRC Press, 2003-2004.
- [80] PAULING, L. *The nature of the chemical bond.* Ithaca, New York, Cornell Univ. Press, 1960, p.88. 644p.
- [81] ICZKOWSKI, R.; MARGRAVE, J.L. *Electronegativity.* **J. Am. Chem. Soc.**, v.83, n.17, p.3547, 1961.

- [82] MULLIKEN, R.S. *A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities.* **J. Chem. Phys.**, v.2, p.782, 1934.
- [83] PARR, R.G.; PEARSON, R.G. *Absolute hardness - companion parameter to absolute electronegativity.* **J. Am. Chem. Soc.**, v.105, n.26, p.7512-7516, 1983.
- [84] PEARSON, R.G. *Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular-orbital theory.* **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, v.83, n.22, p.8440-8441, 1986.
- [85] DATTA, D. *Hardness profile of a reaction-path.* **J. Phys. Chem.**, v.96, n.6, p.2409-2410, 1992.
- [86] VAN HUIS, T.J.; GALBRAITH, J.M.; SCHAEFER, H.F. *The monochlorine fluorides (ClFn) and their anions (ClFn⁻), n=1-7: structures and energetics.* **Mol. Phys.**, v.89, n.2, p. 607-631, 1996.
- [87] KING, R.A.; GALBRAITH, J.M.; SCHAEFER, H.F. *Negative ion thermochemistry: The sulfur fluorides SF_n/SF_n⁻ (n=1-7).* **J. Phys. Chem.**, v.100, n.15, p. 6061-6068, 1996.
- [88] KING, R.A.; MASTRYUKOV, V.S.; SCHAEFER, H.F. *The electron affinities of the silicon fluorides SiFn (n=1-5).* **J. Chem. Phys.**, v.105, n.16, p. 6880-6886, 1996.
- [89] TSCHUMPER, G.S.; FERMAN, J.T.; SCHAEFER, H.F. *Structures, thermochemistry, and electron affinities of the PF_n and PF_n⁻ series, n=1-6.* **J. Chem. Phys.**, v.104, n.10, p. 3676-3683, 1996.
- [90] HIRATA, S.; TORII, H.; TASUMI, M. *Density-functional crystal orbital study on the structures and energetics of polyacetylene isomers.* **Phys. Rev. B**, v.57, n.19, p. 11994-12001, 1998.
- [91] ROSCISZEWSKI, K; OLES, B. *A comment on the charge excitation gap for polyacetylene.* **J. Phys.: Condens. Matter**, v.5,n.39, p. 7289-7296, 1993.
- [92] LANNOO, M.; SCHLUTER, M.; SHAM, L.J. *Calculation of the Kohn-Sham potential and its discontinuity for a model-semiconductor.* **Phys. Rev. B**, v.32, n.6, p. 3890-3899, 1985.