

Nelson H. Morgon e Rogério Custodio

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Cx. P. 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 25/2/94; aceito em 20/7/94

The present work is a review on the main theoretical and computational aspects of the Density Functional Theory (DFT). A possible correlation between the DFT and an *ab initio* method called generator coordinate (GCM) is presented. The establishment of a connection between both methods provided a simple way to analyse the electronic correlation effects on the Hartree-Fock wave functions.

Keywords: density functional theory; generator coordinate method; correlation effects.

INTRODUÇÃO

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas dessas propriedades e explicar a natureza da ligação química estão entre os principais objetivos da Química Quântica. Considerando-se estes interesses a moderna Teoria do Funcional Densidade (TFD) (DFT- Density Functional Theory) emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem da metodologia do funcional de densidade sobre os métodos *ab initio* padrões (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan- HFR) está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Considerando-se um sistema arbitrário qualquer modelado com n funções de base, o esforço computacional no estudo deste sistema utilizando-se TFD aumenta na ordem de n^3 , enquanto que para os métodos Hartree-Fock aumenta em n^4 ou n^5 para técnicas de interação de configuração. Em contraste com métodos semi-empíricos, o hamiltoniano na TFD é bem definido e suas características não são obscurecidas por freqüentes e injustificáveis aproximações no procedimento computacional. Nas derivações das equações do funcional de densidade, nenhum parâmetro em princípio necessita ser ajustado ou determinado empiricamente, sob este aspecto a TFD pode ser considerada como uma teoria de natureza *ab initio*. Assim, este método é particularmente útil no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo-se realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semi-condutores. Por estas e outras razões, a metodologia do funcional de densidade tem sido cada vez mais empregada para sistemas moleculares encontrados em pesquisas farmacêuticas, agroquímicas e biotecnológicas; na ciência de materiais e polímeros; em pesquisas com complexos organometálicos e aglomerados típicos em catálise, superfície e estado sólido; em eletroquímica e microeletrônica, sistemas estes fora do alcance de métodos de natureza *ab initio*¹ padrões.

A entidade básica na TFD é a densidade eletrônica- $\rho(r)$, que descreve a distribuição de carga em uma molécula. Ela deve ser adotada como o "observável" mecânico-quântico, o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparece nos outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrödinger². Os conceitos modernos desta teoria foram inicialmente formulados para estados não-degenerados e encontram-se nos trabalhos de Hohenberg e Kohn³ (1964) sobre gás de elétrons não-homogêneos, de Kohn e Sham^{4,5}

(1965 e 1966) para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo-se efeitos de troca e correlação; posteriormente generalizados por Levy⁶ (1979) e Lieb⁷ (1983) para sistemas contendo estados degenerados. Desde os trabalhos iniciais de Thomas-Fermi⁸ (1927), Dirac⁹ (1930) e Slater¹⁰⁻¹² (1937 e 1951) entre outros, o desenvolvimento da TFD tem tido a contribuição de muitos pesquisadores nestas últimas seis décadas. Uma lista de excelentes artigos, monografias e livros, além de uma abordagem histórica mais completa, podem ser encontradas no capítulo 1 da Ref. 2 e no Apêndice G da Ref. 13.

Independentemente da forma como o método do funcional de densidade está sendo apresentado, em termos genéricos pode-se representá-lo por dois postulados básicos¹⁴:

- (1) a função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica- $\rho(r)$, e
- (2) a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v(r)$, pode ser escrita como

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (1)$$

onde F é denominado de funcional universal de ρ , que independe do potencial externo $v(r)$. Substituindo-se a função densidade exata deste estado por uma outra função aproximada $\tilde{\rho}$, E_v aumenta, assim

$$\tilde{E} = \tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(r)\tilde{\rho}(r)d(r) + F[\tilde{\rho}] \geq E_0 = E[\rho] \quad (2)$$

A questão natural que surge da observação das Eqs.(1) e (2) é:

qual é a representação para a função de densidade eletrônica ρ ?

Não se conhece a expressão analítica desta função densidade, uma alternativa encontrada para a sua obtenção, é utilizar as equações de Hartree-Fock e através de um processo de auto-consistência determinar qual a melhor função ρ que minimizaria a energia total do sistema. Quando se compara as equações básicas ou a estrutura de métodos computacionais existentes, verifica-se uma grande similaridade entre o método do funcional de densidade e o método HFR. A Tabela I e a Fig. 1 apresentam respectivamente as equações básicas e o esquema computacional geral para a TFD e o método HFR. A diferença mais significativa entre estes dois métodos não se encontra na

Tabela I. Paralelo entre as equações que definem as teorias de Hartree-Fock e do funcional de densidade, pág. 10 da Ref. 1.

HFR(1928,1930)	TFD(1964,1965)
$E = E[\Psi, R_{\alpha}]$	$E = E[\rho, R_{\alpha}]$
$E = \int \Psi^* [\sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}] \Psi d\tau$	$E = T[\rho] + U_{ext+coul}[\rho] + E_{xc}[\rho]$
$\Psi = \ \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)\ $	$\rho = \sum_{occ} \psi_i(r) ^2$
$\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0$	$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0$
$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(r) + V_x^i(r)]\psi_i = \epsilon_i\psi_i$	$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(r) + V_{xc}(r)]\psi_i = \epsilon_i\psi_i$

onde \hat{h}_i é o operador mono-elétrônico, $\hat{h}_i = \hat{t}_i + \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}}$ que contém as contribuições cinéticas e de atração nuclear e $\frac{1}{r_{ij}}$ o operador de 2-elétrons.

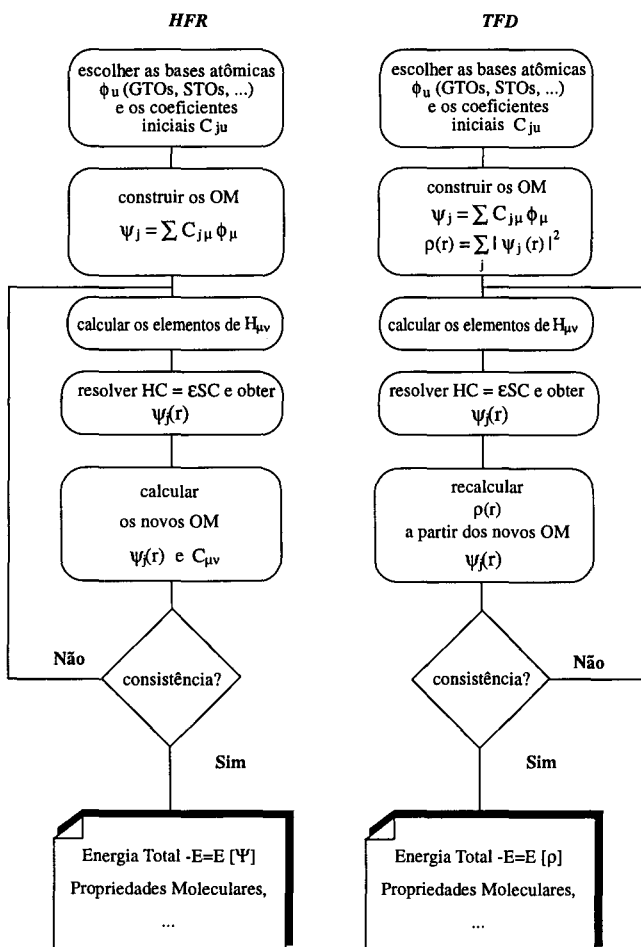


Figura 1. Fluxograma do ciclo auto-consistente dos métodos HFR e TFD para a determinação da energia e propriedades de um sistema eletrônico.

observação global destas equações ou no esqueleto computacional, mas na forma com que certos componentes apresentados nas equações da Tabela I são representados. Uma destas diferenças está na representação da energia cinética. Na formulação inicial de Hohenberg-Kohn-Sham o termo de energia cinética foi tratado como um funcional desconhecido de um sistema de partículas não-interagentes com densidade ρ , $T_s[\rho]$.

Posteriormente, utilizou-se a formulação exata para representar $T_s[\rho]$ através do operador energia cinética $-\nabla^2/2$ ¹⁴. Entretanto, a diferença mais significativa entre os dois métodos está no potencial V_{XC} . Na representação de Kohn-Sham, o potencial V_{XC} é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação:

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (3)$$

A qualidade dos resultados obtidos é função principalmente do tipo do potencial $V_{XC}(r)$ utilizado. Uma grande variedade de técnicas e métodos dentro da TFD têm surgido na literatura para a representação deste termo. Considerações dos aspectos gerais dos principais modelos propostos nestes últimos 60 anos e algumas das diferentes representações e correções para o funcional troca-correlação são apresentadas a seguir.

METODOLOGIAS

Considerando-se a Eq. (1), em um sistema atômico ou molecular de n elétrons, o funcional $F[\rho]$ pode ser representado pela soma dos funcionais de energia cinética $T[\rho]$ e de repulsão eletrônica $V_{ee}[\rho]$, assim a energia eletrônica total torna-se

$$E_{el}[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr + V_{ee}[\rho] \quad (4)$$

Dentre os modelos mais importantes empregados para representar os componentes da Eq. (4) encontram-se:

TF- Modelo de Thomas-Fermi⁸. Neste modelo a representação da Eq.(4) para a energia de sistemas moleculares foi escrita como:

$$E_{el}^{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr + \sum_A \int \rho(r)v(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 \quad (5)$$

onde o primeiro termo à direita representa $T[\rho]$, o potencial $v(r)$ na ausência de campo externo do segundo termo é exatamente o potencial nuclear $-Z_A/|R_A - r|$ e o último termo à direita representa a repulsão inter-elétrica.

M-TFD - Modelo de Thomas-Fermi-Dirac⁹. Utiliza a representação de um gás uniforme de elétrons, onde adiciona-se a energia de troca, $E_X[\rho]$ (parte quântica), à energia potencial de Coulomb, $U[\rho]$ (terceiro termo à direita da Eq. (5), parte clássica de $V_{ee}[\rho]$),

$$V_{ee}[\rho] = U_{coul}[\rho] + E_X^{DIRAC}[\rho] \quad (6a)$$

sendo

$$E_X^{DIRAC}[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (6b)$$

X_α ¹³. Substitui o operador não-local exato de Fock por uma representação aproximada do potencial de troca local proporcional a $\rho^{1/3}$. Esta representação é dada em função de um parâmetro ajustável α , que como demonstrado por Schwartz¹⁵, é fortemente dependente da carga nuclear. Para sistemas atômicos este parâmetro varia entre 2/3 e 1,

$$V_{X\alpha} = \frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi}\right) \rho(r)^{1/3} \quad (7a)$$

Desta forma, a energia de troca total é escrita como:

$$E_{X\alpha} = \frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (7b)$$

No método X_{α} , a contribuição da correlação eletrônica é desprezada. Este é o modelo mais simples para se introduzir a energia de troca dentro da TFD, com aplicações extremamente úteis em numerosos problemas atômicos, moleculares e do estado sólido. A simplicidade e eficiência do método X_{α} geraram outros modelos derivados desta forma simplificada de representação do potencial $V_{X\alpha}$. A seguir são apresentadas algumas formulações baseadas nesta representação.

MS(Multiple Scattering)- X_{α} ¹⁶. Este modelo divide o espaço em regiões onde o potencial é esféricamente simétrico e em regiões onde o potencial é constante (aproximação conhecida como potencial *muffin-tin*). Fornece bons resultados para sistemas que apresentam simetria similar a uma esfera, mas falha em sistemas moleculares que exigem uma maior flexibilidade do potencial.

SCF- X_{α} -SW (Scattered Plane Waves)¹⁷. Método baseado na partição do espaço em esferas "atômicas" representando potenciais *muffin-tin* ao redor dos átomos constituintes e uma outra esfera circunvizinhando a molécula toda. Muito utilizado no estudo de estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas complexas, aglomerados, sólidos, etc. As posições das esferas são parâmetros críticos no método e os resultados são fortemente dependentes dos raios destas esferas¹⁸.

HFS-LCAO (Método Hartree-Fock-Slater)¹⁹. Esquema computacional variacional- numérico que utiliza a aproximação local para o funcional de troca, mas evita a aproximação *muffin-tin* para potenciais e densidades. Emprega o método variacional discreto (DVM - *Discret Variational Method*) e representa o potencial de Coulomb expandindo-se $\rho(r)$ através de um conjunto de funções de ajuste de um-centro. Estas funções auxiliares podem ser do tipo, por exemplo, GTO ou STO e são centradas nos diferentes núcleos²⁰.

A introdução do efeito de correlação eletrônica no modelo do gás uniforme de elétrons, leva a uma aproximação mais geral, conhecida por LDA (*Local Density Approximation*)²¹, que é uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local. Apresenta tratamento exato para energia cinética. É válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, isto é, cada região da molécula comporta-se como o gás uniforme de elétrons. A energia de troca-correlação total é obtida integrando o espaço total desta molécula,

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (8a)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons de densidade ρ associada ao potencial LDA

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (8b)$$

podendo ser considerada como único termo ou separadamente (neste caso apenas para facilitar o tratamento numérico)¹⁴

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (8c)$$

Para o gás homogêneo de elétrons ($\alpha = 2/3$, na Eq.7a), o termo ε_x é denominado de funcional de troca de Dirac. No método HFS, ε_x é dado pela Eq.(7a) e $\varepsilon_c = 0$,

$$\varepsilon_x[\rho] = - \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (8d)$$

O funcional LDA sofre sérios problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não se comportam como gás homogêneo, por exemplo, superestima a energia de correlação em aproximadamente 100%. Assim, tentativas para melhorar a aproximação LDA têm sido feitas introduzindo-se as chamadas **correções não-locais**²², importantes por exemplo nas previsões energéticas de reações químicas. A não-homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida através de seu gradiente. Existem expressões que, procurando manter esta característica, têm contribuído para descrever mais realisticamente a representação dos funcionais energia de troca, correlação e/ou troca-correlação. A equação a seguir apresenta a forma geral para a correção não-local em LDA, dada em função do gradiente da densidade eletrônica.

$$E_X^{NL-LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + F_X[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \dots] \quad (9)$$

onde $F_X[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \dots]$ é um funcional apropriado, conhecido como componente não-homogênea da energia de troca. Para um gás homogêneo a correção não-local é nula, $F_X = 0$.

$E_{X\alpha B}$ - Uma das primeiras tentativas de corrigir o funcional de troca através do gradiente, aparece no esquema auto-consistente de Herman *et alli*²³,

$$E_{X\alpha B} = E_{X\alpha}^{DIRAC} - B \int \left[\frac{[\nabla\rho^\alpha(r)]^2}{\rho^\alpha(r)^{4/3}} + \frac{[\nabla\rho^\beta(r)]^2}{\rho^\beta(r)^{4/3}} \right] dr \quad (10)$$

onde para sistemas atômicos assume-se o valor empírico de B ao redor de 0,003.

GGA (Generalized Gradient Approximation). Outra aproximação que procura corrigir o potencial LDA e que fornece erros menores que 1% para energia de troca aparece no trabalho de Perdew e Yue²⁴. Utiliza uma expressão simples e precisa para o gradiente,

$$E_X^{GGA}[\rho] = - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} F(s) dr \quad (11)$$

$$\text{onde } s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2K_F\rho(r)}, K_F = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3} \text{ e } F(s) = (1 + 1,296s^2$$

$$+ 14s^4 + 0,2s^6)^{1/15}. \text{ Em LDA } F(s) = 1.$$

BGC (Becke Gradient Corrected). Outra expressão que fornece bons resultados de energia de troca é a do gradiente corrigido devido a Becke²⁵

$$F_X[\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta, \dots] = B \sum_{\lambda} \int \rho^\lambda(r)^{4/3} \frac{x_\lambda^2}{(1 + 6\beta x_\lambda \sinh^{-1} x_\lambda)} dr \quad (12)$$

$$\text{onde } X_\lambda = \frac{|\nabla\rho^\lambda|}{(\rho^\lambda)^{4/3}}, B \text{ é o parâmetro encontrado no modelo}$$

$X_{\alpha\beta}$. Derivações desta expressão são dadas por Lee e Zhou²⁶, que em um conjunto selecionado de moléculas observaram erros percentuais menores que 1% para energia de troca.

RS - Um exemplo de correção não-local para o funcional de troca-correlação baseia-se na expressão de Rasolt-Gehdard²⁷,

$$E_{XC}^{LDA-RS} = E_{XC}^{LDA} + \int B_{xc} \left[\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)^{2/3}} \right]^2 dr \quad (13a)$$

que pode ser aplicada também apenas no termo de troca,

$$E_x^{RS} = E_x^{DIRAC} + \frac{10}{7} \int B_x \left[\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)^{2/3}} \right]^2 dr \quad (13b)$$

B_{xc} ou B_x são expressões em função de ρ e outros parâmetros constantes.

Ajustes e reparametrizações à correção RS feita por Lee e Bartolotti²⁸ fornecem excelentes resultados de energia total para o estado fundamental de átomos.

LSD (Local Spin Density). Utiliza um potencial local diferente do $X\alpha$. Aproximação do funcional troca-correlação onde aparece a dependência explícita das densidades eletrônicas de spins²⁹. Adequada em sistemas que contêm elétrons desemparelhados (por ex. moléculas de camada aberta - *open shell*). O funcional de energia troca-correlação exato é

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int \rho(r) dr \int \frac{\rho_{xc}(r,r')}{|r-r'|} dr' \quad (14a)$$

onde $\rho_{xc}(r,r')$ é a densidade a r' do "buraco troca-correlação" em torno de um elétron à distância r . Este "buraco", denominado de "buraco de Fermi", representa a deficiência de um elétron,

$$\int \rho_{xc}(r,r') dr' = -1 \quad (14b)$$

Assim, considerando-se um elétron de spin α na posição r , a densidade eletrônica de mesmo spin na posição r' com $r' \gg r$ é dada pelo valor médio esperado para um gás perfeito; com r' próximo a r existe uma deficiência de carga eletrônica e esta deficiência integrada nesta vizinhança vale exatamente -1, ver Cap. II da Ref. 12b.

Na aproximação LSD este "buraco exato" é substituído por um gás uniforme de elétrons, assim

$$E_{XC} \approx E_{XC}^{LSD} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] dr \quad (15a)$$

ou

$$E_{XC}^{LSD} = \int \rho(r) \varepsilon_x(\rho, \zeta) dr + \int \rho(r) \varepsilon_c(\rho, \zeta) dr \quad (15b)$$

com

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (15c)$$

LSD-SIC (Self-Interaction Correction). O elétron em uma molécula interage com outros elétrons via potencial coulômbico, mas não consigo mesmo. Na aproximação LSD aparece esta auto-interação. Para eliminá-la, Perdew e Zunger³⁰ propuseram a correção de auto-interação

$$E_{XC}^{SIC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_{XC}^{LSD} - \sum_{i,\lambda} [U(\rho_i^\lambda) + E_{XC}^{LSD}(\rho_i^\lambda, 0)] \quad (16)$$

para $\lambda = \alpha$ e β .

SPP - Na correção de Stoll, Pavlidou e Preuss são eliminadas correlações entre elétrons de mesmo spin, que aparecem no termo ε_c da aproximação LSD. É considerada a correlação em átomos e moléculas apenas entre elétrons de spin diferentes³¹

$$E_c^{SPP}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_c(\rho^\alpha, \rho^\beta) dr - \int \rho^\alpha(r) \varepsilon_c(\rho^\alpha, 0) dr -$$

$$\int \rho^\beta(r) \varepsilon_c(0, \rho^\beta) dr \quad (17)$$

Nesta rápida revisão sobre os diferentes procedimentos utilizados para representar-se o método do funcional de densidade, verificou-se que, ao contrário do método Hartree-Fock, efeitos de correlação eletrônica podem ser incluídos sem alterar drasticamente o aspecto formal deste modelo teórico, como pode ser observado nas Eqs. (8c), (15b) e (17). O que precisa ser definido para incluir-se correlação eletrônica (ε_c) é saber qual é a representação para esta correção.

As formas analíticas para ε_{xc} ou ε_c não são conhecidas, no entanto existem resultados razoavelmente precisos da correlação por elétron da densidade do gás homogêneo, obtidas através cálculos empregando-se o método Monte Carlo, aproximação de fase aleatória (*random phase*), etc¹³. A partir de interpolações para o ajuste destes valores pode-se obter expressões analíticas para ε_c . Estas expressões podem ser encontradas nos trabalhos de Hedin e Lundqvist (1971)³², von Barth e Hedin (1972)³³, Vosko, Wilk e Nusair(1980)³⁴ entre outros.

A título de exemplificação, uma das expressões para correlação eletrônica obtidas por von Barth e Hedin (1972)³³ para o modelo do gás de elétrons é dada por:

$$\varepsilon_c^{0, vBL} = -C_0 F\left(\frac{r_s}{r_0}\right) \quad (18a)$$

onde para sistemas de camada fechada $F(Z) = (1 + Z^3) \ln(1 + \frac{1}{Z}) + \frac{Z}{2} - Z^2 - \frac{1}{3}$, $C_0 = 0,0225$ e $\frac{1}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r_s^3$ e $r_0 = 21$.

Para sistemas de camada aberta, tem-se

$$\varepsilon_c^{1, vBL} = -\varepsilon_c^{0, vBL} + [(2^{1/3} - 1) \frac{C_x}{r_s} - C_1 F\left(\frac{r_s}{r_1}\right) - \varepsilon_c^{0, vBL}] \cdot f\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right) \quad (18b)$$

onde $C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{9}{4\pi^2} \right]^{1/3}$, $C_1 = \frac{C_0}{2}$, $r_1 = 2^{4/3}$, $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$,

$\Delta\rho = \rho^\alpha - \rho^\beta$ e $f(z) = [2^{4/3} - 2]^{-1} \cdot [(1+z)^{2/3} + (1-z)^{2/3} - 2]$.

No Apêndice E da Ref. 13 outras expressões são apresentadas juntamente com considerações mais detalhadas.

MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Uma vez que a densidade eletrônica pode ser definida a partir dos orbitais moleculares-Eq.(3b), e estes podem ser construídos a partir da combinação linear de um conjunto de funções de bases atômicas $\phi_\mu(r)$ (LCAO), existem nas várias técnicas utilizadas para resolver as equações de Kohn-Sham algumas representações para este conjunto de base³⁵. Entre os tipos de funções pode-se encontrar: STOs, GTOs, funções numéricas adequadas para representar o potencial *muffin-tin*, ondas planas*, etc. Existem ainda representações livres de funções de base. Uma vez definido o conjunto de base, os elementos das matrizes de H e recobrimento S utilizadas para a obtenção de ρ ,

$$H_{\mu\nu} = \int \psi_\mu(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_\nu(r) dr \quad (19a)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_\mu(r) \psi_\nu(r) dr \quad (19b)$$

podem ser aproximados por somas finitas

* Funções que satisfazem as equações de Kohn-Sham para o modelo do gás uniforme de elétrons (ver Apêndice E da Ref. 13).

$$H_{\mu\nu} \approx \sum_k w(r_k) \psi_\mu(r_k) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(r_k) + V_{XC}(r_k) \right] \psi_\nu(r_k) \quad (20a)$$

e

$$S_{\mu\nu} \approx \sum_k w(r_k) \psi_\mu(r_k) \psi_\nu(r_k) \quad (20b)$$

onde $w(r_k)$ é o peso associado ao conjunto de pontos empregados na integração numérica e $\psi_\mu(r_k) = \sum_j C_{\mu j} \phi_j(r_k)$.

A necessidade de se resolver numericamente os elementos da matriz de Fock é devido à presença do potencial troca-correlação (V_{XC}), dado em função de $\rho^{1/3}$. O tratamento numérico, em comparação ao método HF, elimina o cálculo das inconvenientes integrais de 2 elétrons e as complicadas técnicas de introdução de correlação eletrônica que surgem nos métodos pós-HF.

A representação do potencial coulômbico no ponto r_k , pode ser feita:

(a) resolvendo-se a equação de Poisson para a densidade de carga

$$-\nabla^2 V_c(r_k) = 4\pi e^2 \rho(r_k) \quad (21)$$

(b) resolvendo-se explicitamente,

$$V_c(r_k) = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_k - r_2|} dr_2 \quad (22a)$$

Para as bases GTOs, ele pode ser calculado exatamente, utilizando-se os métodos convencionais que envolvem integrais de n^4 . Uma simplificação no que diz respeito à obtenção das integrais de 2-elétrons e 4 centros, tanto para bases GTOs e, principalmente, para STOs, pode ser obtida aproximando-se a densidade molecular por um conjunto de funções auxiliares de um-centro $f_i(r_1)$, denominadas de funções de ajuste

$$\tilde{\rho}(r_k) = \sum_i a_i f_i(r_k) \quad (22b)$$

Assim, a obtenção do potencial $V_c(r_k)$ pode ser feita por integração numérica ou analítica,

$$V_c(r_k) \approx \sum_i a_i \int \frac{f_i(r_2)}{|r_2 - r_k|} dr_2 \quad (23)$$

o que simplifica bastante o tratamento numérico²³, ou

(c) pela substituição deste potencial por uma soma de potenciais esféricos ao redor de cada átomo (caso do método SCF- X_α -SW).

A resolução das integrais tri-dimensionais que aparecem no funcional troca-correlação tem sido feita através de um número crescente de técnicas de quadraturas. Um dos primeiros esquemas de integração numérica que apareceu para a resolução do funcional de troca, foi o que envolve as equações *Diophantine*, desenvolvido por Haselgrove³⁷, estendido por Conroy³⁸ e utilizado por Ellis e Painter³⁹ no modelo DVM. No esquema proposto por Boerringer *et alii*⁴⁰ é feita uma partição discreta do espaço, a fim de que as regras de integração do produto de Gauss possam ser utilizadas em cada região. Outro esquema bastante popular e eficiente para integração numérica de multi-centros foi formulado por Becke⁴¹, onde foi proposto a decomposição de integrais moleculares tri-dimensionais numa soma de componentes de um-centro. O problema molecular reduz-se à integração do tipo atômico, que pode ser tratada usando-se técnicas numéricas padrões em coordenadas polares esféricas⁴².

Fortunelli e Salvetti⁴³ aplicaram o esquema de integração numérica apenas à energia de correlação, onde a escolha de funções pesos (w) são baseadas na densidade, que naturalmente dividem o espaço em volumes "atômico" (com a integração sendo feita em termos de coordenadas esféricas) e "diatômico" (fazendo-se a integração em termos de coordenadas elípticas confocais). Neste trabalho estes autores apresentam interessante aplicação para a molécula C_{60} .

Outros esquemas e modificações têm surgido com os objetivos de diminuição do número de pontos utilizados na integração e o aumento da precisão dos resultados.

A variedade de tópicos pertinentes à teoria do funcional de densidade tem sido ampliada consideravelmente. No capítulo 9 da Ref. 2 são assinalados algumas extensões da TFD, como:

- sistemas de muitos elétrons em campos magnéticos fortes,
- energias relativísticas na TFD,
- TFD dependente da temperatura,
- TFD dependente do tempo,
- estados excitados,
- etc.

Entre estes tópicos, o estudo de propriedades moleculares, tem sem dúvida alguma despertado o maior interesse dos químicos e por isto será abordado posteriormente.

RESULTADOS E APLICAÇÕES

Com o grande avanço adquirido pela teoria do funcional de densidade na última década, em função principalmente do surgimento de novos esquemas de integração numérica, de expressões e correções para os funcionais de troca, correlação e troca-correlação, de algoritmos mais eficientes e principalmente do desenvolvimento computacional, tem sido cada vez maior o espectro de aplicações desta teoria. Hoje, são rotineiros os cálculos de inúmeras propriedades moleculares e uma revisão detalhada de aplicações do método torna-se uma tarefa praticamente impossível de ser realizada. Atualmente, centenas de artigos têm sido publicados anualmente explorando a aplicabilidade do método do funcional de densidade em propriedades como:

- energias total e eletrônica,
- barreiras rotacionais de energias⁴⁴,
- geometria molecular de equilíbrio³⁶,
- estudo de ligações químicas⁴⁵,
- gradientes de energia usados para estruturas estáveis e do estado de transição^{46,47},
- frequências vibracionais harmônicas e intensidades de absorção no infravermelho⁴⁸,
- previsão de espectros fotoeletrônicos de ultravioleta⁴⁹,
- previsão de distribuições de intensidade de difração de raio-X⁵⁰,
- momento dipolar elétrico e magnético⁵¹,
- polarizabilidades⁵² e hiperpolarizabilidades⁵³,
- potenciais de ionização⁵⁴,
- estudo de ligação química e reatividade através da interpretação de eletronegatividade dada pela TFD e definições de "dureza" (*hardness*)⁵⁵,
- estudo de estruturas envolvendo constantes de acoplamento hiperfinas^{56,57},
- afinidades eletrônicas⁵⁸, etc.

O crescente aumento na popularidade da TFD deve-se principalmente a dois fatores: (a) a possibilidade de estudar-se sistemas moleculares com elevado número de átomos a um custo computacional relativamente menor em relação aos métodos *ab initio* tradicionais, e (b) a confiabilidade nos resultados obtidos, comparável a cálculos *ab initio* mais rigorosos incluindo efeito de correlação eletrônica e a dados experimentais.

Com o intuito de avaliar-se o desempenho deste método, analisou-se uma pequena amostra de alguns dos artigos mais importantes na área publicados recentemente. Vale ressaltar que diferentes métodos com diferentes funcionais de troca-correlação e

correções não-locais foram utilizados para a obtenção destes resultados, permitindo deste modo também analisar a variedade e flexibilidade desta teoria.

Uma das primeiras informações necessárias ao estudo de qualquer sistema molecular é a definição de sua estrutura de equilíbrio. Em geral, estruturas de sistemas moleculares têm sido bem reproduzidas pela TFD^{36,59}. Como exemplo, na Tabela II observam-se valores de geometria molecular para um conjunto de moléculas orgânicas³⁶. Nestes cálculos foi utilizado o modelo do funcional de densidade local, onde empregou-se esquemas de integração numérica substituindo integrais por soma finitas. O funcional de troca-correlação é o de Vosko-Wilk-Nusair. Observa-se que os resultados são comparáveis a dados experimentais e a cálculos *ab initio* com correlação eletrônica, nível MP2, mantendo-se o tamanho e a qualidade dos conjuntos de funções de base semelhantes.

Similarmente aos métodos *ab initio*, em alguns modelos da TFD, a escolha do conjunto de funções de base é relevante, bem como são importantes as correções nos funcionais de troca-correlação, análogas a introdução de correlação eletrônica no método HF. Num estudo da molécula FNO⁶⁰, observou-se que o uso da TFD com a aproximação local superestima em mais de 40 kcal/mol a energia da ligação N-F. Correções no gradiente do potencial de troca-correlação reduziram significativamente esta distorção em ≈ 30 kcal/mol. Para este sistema a TFD é competitiva com MP2 para estudos estruturais, mas não pode competir com MP2 ou métodos de mais alto nível para cálculos energéticos, mesmo utilizando conjuntos de base de boa qualidade. Os dados apresentados na Tabela III permitem observar a influência do conjunto de base e das correções não locais no cálculo desta energia.

Na Tabela IV são apresentados valores de barreiras de energias

Tabela II. Geometria de equilíbrio de moléculas poliatômicas. As distâncias de ligação estão em Å e os ângulos em graus.

Molécula	Parâmetro	LSD ^a	HF ^b	MP2	Exp.
CH ₃ F	r(CF)	1,378	1,365	1,392	1,383
	r(CH)	1,106	1,082	1,092	1,100
	<(HCH)	109,5	109,8	109,8	110,6
CH ₂ NH	r(CN)	1,274	1,250	1,282	1,273
	r(NH)	1,035	1,006	1,027	1,023
	r(CH _s)	1,110	1,084	1,096	1,103
	r(CH _a)	1,106	1,080	1,090	1,081
	<(H _s CN)	125,4	124,7	125,4	123,4
	<(H _a CN)	118,2	119,2	116,1	119,7
H ₂ CO	<(HCN)	111,0	111,6	109,7	110,5
	r(CO)	1,212	1,184	1,221	1,208
	r(CH)	1,123	1,092	1,104	1,116
CH ₃ NH ₂	<(HCN)	115,9	115,7	115,6	116,5
	r(CN)	1,451	1,453	1,465	1,471
	r(CH _t)	1,114	1,091	1,100	1,099
	r(CH _g)	1,105	1,084	1,092	1,099
	r(NH)	1,025	1,001	1,018	1,010
	<(HNNH)	107,1	106,9	105,9	107,1
CH ₃ OH	<(NCH _t)	116,2	114,8	115,4	113,9
	<(H _g CH _g)	106,2	107,5	107,5	108,0
	r(CO)	1,410	1,400	1,424	1,421
	r(OH)	0,974	0,946	0,970	0,963
	<(CH _t)	1,103	1,081	1,090	1,094
	r(CH _g)	1,110	1,087	1,097	1,094
	<(OCH _t)	106,8	107,2	106,4	107,2
<(H _g CH _g)	108,4	109,4	107,4	108,5	
<(HOC)	108,6	108,7	107,4	108,0	

^a aproximação local empregando o potencial de troca-correlação de Vosko-Wilk-Nusair e conjuntos de funções de base: (621/41/1*) para C, N e F e (41/1*) para os H.

^b resultados *ab initio* em nível 6-31G*.

Tabela III. Energias relativas para a ligação N-F em FNO (em kcal/mol).

Método	Base	De(N-F)
LDA	6-311G (2d)	99,4
	6-311G (2df)	100,1
	TZ2Pf	99,7
BLYP ^a	6-311G (2d)	73,1
	6-311G (2df)	73,4
	TZ2Pf	73,4
MP2	6-311G (2d)	63,3
	6-311G (2df)	65,6
CCSD	6-311G (2d)	48,1
	6-311G (2df)	50,8
CCSD(T)	6-311G (2d)	54,5
	6-311G (2df)	57,1
Exp.	-	56,8

^a correções não-locais de Becke-Lee-Yang-Parr.

Tabela IV. Energias relativas (em kcal/mol) para as espécies envolvidas na reação de isomerização: CH₃NC → CH₃CN.

Método	CH ₃ NC	CH ₃ CN	E.T. CN(CH ₃)
HFS ^a	0	-22,6	42,8
HF/DZP	0	-19,2	48,1
MP3/DZP	0	-22,7	45,3
Exp.	0	-23,7	38,4

^a método Hartree-Fock-Slater utilizando conjuntos de base de Slater de qualidade dupla- ζ para as camadas de valência *ns* e *np* e mantendo congelado os orbitais internos. Funções de polarização 2p sobre os H e 3d para os outros elementos.

envolvidas em uma reação de isomerização⁶¹. Foram empregados para este cálculo, conjuntos de funções de base STO e aproximação local com correlação eletrônica e correções não-locais. De um modo geral os métodos da TFD estimam melhor barreiras de ativação do que o método HF. Os resultados apresentados são superiores aos obtidos com o método HF e apresenta para este exemplo uma melhor precisão quando comparada com resultados em nível MP3 e experimental.

Uma grandeza extremamente sensível aos métodos de cálculos são as derivadas do momento dipolar ou tensores polares. Normalmente estas grandezas demandam alto nível de cálculo para uma concordância razoável com dados experimentais⁶². Um dos grandes problemas relacionados aos tensores polares é a determinação do sinal da derivada do momento de dipolo⁶². Aplicação da TFD no cálculo das derivadas do momento dipolar de CH₄ e da espécie deuterada CD₄⁶³ são apresentados na Tabela V. Os resultados obtidos estão em estreita concordância com os valores experimentais, sugerindo que o método do funcional de densidade possa ser utilizado como uma ferramenta útil no estudo de intensidades no espectro de

Tabela V. Valores de derivadas do momento dipolar para CH₄ e CD₄ (em 10⁻³⁰ C.m)^a.

$\partial\mu_z/\partial q_{iz}$	CH ₄		CD ₄		
	TFD ^b	<i>Ab initio</i> ^c	Obs.	TFD	Obs.
$\partial\mu_z/\partial q_{3z}$	+0,220	$\pm 0,238$	+0,2522	+0,165	+0,1959
$\partial\mu_z/\partial q_{4z}$	-0,304	$\pm 0,341$	-0,2652	-0,272	-0,2388

^a 1 Cm = 0,29979x10³⁰D

^b potencial de troca-correlação local de Vosko-Wilk-Nusair e correção não local de Perdew. Conjuntos de funções de base de orbitais naturais atômicos: C(5/4/3) e H(4/3).

^c MBPT(2) com conjuntos de funções de base DZP.

infravermelho de moléculas poliatômicas⁶¹, como será mostrado posteriormente.

Cálculos de afinidade eletrônica são também consideravelmente problemáticos a nível *ab initio*, uma vez que envolvem espécies carregadas negativamente. Em geral cálculos desta natureza envolvem um trabalho intensivo na definição do conjunto de base e também da inclusão de correlação eletrônica⁶⁴. Na Tabela VI observa-se dados para o estudo de afinidade eletrônica de hidretos radicalares⁶⁵, utilizando-se bases STO. É interessante notar que no nível mais simples da TFD (HFS), a concordância com os resultados experimentais não é tão significativa. Com a introdução de correlação eletrônica através da aproximação local (LDA) corrige-se em parte os valores calculados. E, finalmente observa-se que correção não-local (NL) é fundamental para que se tenha uma melhor descrição desta propriedade, aproximando-se os resultados calculados dos valores experimentais. Vale ressaltar que com a introdução de correlação dinâmica e correções não-locais, os resultados apresentam a tendência correta para a reprodução dos dados experimentais, embora em alguns casos (NH₂ e principalmente CH₃) os mesmos estejam muito distantes, porém semelhantes a cálculos *ab initio*. O uso de funções de polarização deve corrigir este comportamento.

A aproximação de densidade local superestima os valores energias de dissociação^{66,67}, como mostra a Tabela VII para algumas moléculas diatômicas. Neste caso existe a necessidade de se ter uma descrição mais realista, a introdução de correções não-locais, que deste modo melhoram significativamente os resultados destas energias.

Métodos *ab initio* são geralmente susceptíveis ao cancelamento de erros. É comum verificar-se cálculos com bases modestas apresentarem melhores resultados para certas propriedades do que cálculos com bases mais estendidas. Neste sentido

Tabela VI. Afinidade eletrônica adiabática (eV) de hidretos radicalares.

Método	OH	NH ₂	CH ₃	C ₂ H
HFS ^a	1,25	0,12	-0,90	2,03
LDA ^b	1,66	0,44	-0,37	2,55
LDA/NL ^c	1,93	0,52	-0,30	2,86
UHF ^d	-0,27	-1,12	-1,57	1,55
UMP2	1,82	0,66	-0,19	3,44
UMP3	1,26	0,29	-0,30	3,20
UMP4	1,64	0,54	-0,18	3,32
UCISD	1,18	0,14	-0,49	2,71
Exp.	1,829±0,01	0,77±0,04	0,08±0,03	2,94±0,10

^a cálculos sem correlação eletrônica e com conjuntos de funções de base não contraídas tripla- ζ de Slater.

^b aproximação local do funcional de troca-correlação.

^c aproximação local mais correção não local de Becke.

^d cálculos *ab initio* com funções de base 6-311G++(2p,2d).

Tabela VIII. Energias de atomização (em kcal/mol).

Sistema	LSDA ^a	Bx ^b	Bx-PWc	HF ^d	MP2	QCISD	Exp.
H ₂	107,2	111,3	101,1	75,9	86,6	91,2	103,3
LiF	154,2	138,8	135,0	85,2	129,5	123,5	137,6
HCN	351,1	307,0	310,4	184,9	287,3	269,7	301,8
CH ₃ OH	555,4	480,6	481,6	331,5	434,8	425,3	480,8
CO ₂	381,9	466,2	400,3	234,7	381,0	347,8	381,9
F ₂	76,7	40,2	47,5	-34,3	36,8	27,9	36,9

^a aproximação local de densidade de spin.

^b aproximação local de densidade de spin mais correção de Becke para o termo de troca.

^c aproximação local de densidade de spin mais correção de Becke para o termo de troca e de Perdew-Wang para o termo de correlação.

^d os cálculos *ab initio* foram obtidos utilizando o método G1 e conjuntos de base 6-31G*.

Tabela VII. Energias de dissociação (eV) de moléculas diatômicas a níveis de aproximação local (LSD), LSD + correções não locais de Becke e Perdew (BP).

Molécula	LSD	LSD+BP	Exp.
C ₂	7,48	6,84	6,32
N ₂	11,06	9,88	9,86
O ₂	7,44	6,65	5,21
F ₂	3,36	2,73	1,72
Na ₂	0,87	0,69	0,73
Al ₂	1,96	1,73	1,60
Cl ₂	3,03	2,51	2,48
ClF	3,69	3,14	2,62
Cu ₂	2,64	2,05	2,04
I ₂	2,79	2,08	1,54
NaI	3,71	3,25	3,16
AgI	3,21	2,57	2,60

Pople *et alli* desenvolveram dois métodos conhecidos como métodos G1^{68,69} e G2⁷⁰. Estes métodos procuram introduzir em cálculos *ab initio*, correções dependentes do conjunto de base, introdução de perturbação de Møller-Plesset, correção de interação de configuração quadrática, além de outras correções de ajuste. Utilizando a TFD, como no procedimento sugerido por Becke⁷¹⁻⁷³, onde não há necessidade de se fazer correções no conjunto de base, no estudo de grandezas termoquímicas introduz-se apenas aproximações no gradiente do potencial de troca-correlação. Os resultados obtidos para energias de atomização⁷¹ (Tabela VIII) e potenciais de ionização⁷² (Tabela IX) estão em excelente concordância com dados experimentais.

Observa-se pela Tabela VIII a importância da aproximação do "gradiente-corrigido" para a descrição mais realista das energias de atomização, tanto para o termo de troca quanto para o termo de correlação, embora muitas vezes apenas a aproximação LSD apresente resultados satisfatórios, como observado para os potenciais de ionização apresentados na Tabela IX.

A independência na representação dos funcionais de troca e correlação permite que se faça correções separadamente e sejam avaliadas a importância de cada uma, como mostrado na Tabela IX, embora correções simultâneas em ambos os funcionais forneçam por si só uma maneira simples e precisa para o cálculo destas e outras propriedades eletrônicas.

O estudo de sistemas inorgânicos utilizando a TFD, principalmente os que possuem metais de transição (por exemplo: estudo de propriedades dos estados fundamental e excitado de rutenoceno⁷⁴, cálculos de frequências vibracionais para MO₂X₂ - M = Cr, Mo e X = F e Cl⁷⁵, estudo de compostos de Au⁷⁶, clusters metálicos⁷⁷), organometálicos (análise do estado de transição de reações orgânicas e organometálicas⁷⁸), compostos de silício, entre outros, tem despertado o interesse de muitos pesquisadores.

Tabela IX. Potenciais de ionização (em eV).

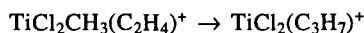
Sistema	LSDA	Bx	Bx-PWc	Exp.
PH ₃	9,99	10,15	9,79	9,87
C ₂ H ₄	10,79	10,67	10,38	10,51
SiH ₄	10,79	11,16	10,69	11,00

Bx: aproximação local de densidade de spin (LSDA) mais correção de Becke para o termo de troca.

Bx-PWc: aproximação local de densidade de spin mais correção de Becke para o termo de troca e de Perdew-Wang para o termo de correlação.

Cálculos envolvendo agregados⁷⁹ e haletos⁸⁰⁻⁸² de silício, diazossilanos⁸³, reações de inserção de sililenos⁸⁴ têm fornecido resultados comparáveis a dados experimentais e a cálculos mais refinados. Por exemplo, no caso do diazossilano biradical (SiNN)⁸³ existe a necessidade de um tratamento cuidadoso de correlação eletrônica, e tem sido mostrado que o método da TFD é neste caso, superior aos métodos *ab initio* convencionais, como HF, CI, CASSCF⁸³. Qualitativamente a TFD encontra-se no mesmo nível que o método *ab initio* multi-referência na descrição da estrutura eletrônica da molécula SiNN. A Tabela X mostra alguns resultados da geometria e frequências vibracionais deste sistema. De um modo geral a aproximação local tende a superestimar as frequências vibracionais. Correções não-locais corrigem significativamente estes valores. Tem sido verificado que métodos da TFD baseados em funcionais não-locais podem prever propriedades moleculares razoavelmente precisas para sistemas que têm caráter multi-referência⁸⁵.

Etapas do processo catalítico (como na análise estrutural e reacional dos catalisadores de Ziegler-Natta), podem ser acompanhadas a um custo computacional menor que cálculos pós-HF, mas com precisão comparável como mostram os parâmetros geométricos (Tabela XI) do sistema TiCl₂CH₃⁺, empregado na polimerização do etileno e as energias de inserção do etileno (Tabela XII) em⁸⁶:



Os resultados apresentados nas Tabelas XI e XII, principalmente nesta última, demonstram que tanto para o cálculo HF quanto para LDF (apenas com aproximação local) são necessárias as respectivas extensões, através da introdução de correlação eletrônica no primeiro caso e de correção não-local no segundo, para uma descrição mais correta dos aspectos energéticos envolvidos na reação acima. Observa-se que a correção não-local de Becke-Perdew reduz a exotermicidade da reação de inserção em ≈ 40% e o resultado assemelha-se ao resultado com MP2.

Tabela X. Comprimentos de ligação de equilíbrio (em Å) e frequências vibracionais (em cm⁻¹) calculados para o estado fundamental ³Σ⁻ do SiNN.

Método	r(SiN)	r(NN)	ω ₁	ω ₂	ω ₃
LSDA ^a	1,749	1,164	321	569	1821
LSDA ^b	1,737	1,167	338	605	1823
LSDA ^c	1,741	1,170	335	578	1818
BLYP ^d /DZP	1,774	1,179	303	511	1723
BLYP/TZ2P	1,759	1,158	330	529	1766
MRCI/DZP	1,899	1,149	-	436	2038
Exp.	-	-	-	485	1731

^a Do programa DMol.

^b Do programa DGAUSS.

^c Do programa Gaussian92/DFT com conjuntos de base DZP.

^d correção do termo de troca através da função de Becke e correção do termo de correlação pela função de Lee-Yang-Parr.

Tabela XI. Geometrias calculadas para TiCl₂CH₃⁺ (em Å e graus).

Parâmetro	LDF ^a	LDF+BP ^b	HF ^c	MP2
Ti-C ₁	1,96	2,00	1,94	1,94
C-H ₁	1,13	1,12	1,11	1,12
C-H ₂	1,10	1,10	1,08	1,09
Ti-Cl	2,11	2,14	2,14	2,11
H ₁ -C-Ti	92,3	94,0	94,3	88,3
H ₂ -C-Ti	115,7	114,8	111,9	118,0
C-Ti-Cl	104,1	104,9	106,3	107,1
Cl-Ti-Cl	108,0	109,3	117,9	109,4

^a conjuntos de base gaussianas: (63321/531/41) Ti, (6321/521/1) Cl, (621/41/1) C e (41/1) H.

^b cálculo introduzindo correções não-locais de Becke-Perdew.

^c cálculos HF e MP2 com bases 6-31G* para H, C e Cl e MIDI-4 de Huzinaga + 2 funções *p* sobre o Ti.

Tabela XII. Energia de inserção para TiCl₂CH₃(C₂H₄)⁺ → TiCl₂(C₃H₇)⁺ (em kcal/mol).

Método	ΔE
LDF ^a	-22,4
LDF/NL ^b	-13,5
HF ^c	-4,9
MP2	-14,2

^a conjuntos de base gaussianas: (63321/531/41) Ti, (6321/521/1) Cl, (621/41/1) C e (41/1) H.

^b cálculo introduzindo correções não-locais de Becke-Perdew.

^c cálculos HF e MP2 com bases 6-31G* para H, C e Cl e MIDI-4 de Huzinaga + 2 funções *p* sobre o Ti.

Outro estudo que envolve cálculos refinados e conjuntos de base de boa qualidade onde a TFD tem sido aplicada com relativo sucesso, é em cálculos de frequências vibracionais (como no estudo de moléculas de C₂-C₁₈⁸⁷) e intensidades de absorção no infravermelho, embora em alguns casos o desvio médio para as intensidades ainda esteja alto (de 20 a 40%), em relação aos dados experimentais, porém semelhantes a qualidade de cálculos *ab initio* pós-HF⁴⁸. Cálculos para campos de força harmônico têm fornecido resultados muito bons, como por exemplo, para o benzeno⁸⁸, derivados de ciclopentadieno e ferroceno⁸⁹. Como exemplo da aplicação da TFD no cálculo de frequências vibracionais e intensidades de absorção no infravermelho, tem-se na Tabela XIII resultados para a molécula de CH₃OH. O método HF de um modo geral superestima tanto as frequências quanto as intensidades de absorção, enquanto que os resultados obtidos pela TFD com correção local, encontram-se em estreita concordância com os dados experimentais, principalmente para as frequências vibracionais.

Existem muitas outras propriedades eletrônicas que a Teoria do Funcional tem sido e pode vir a ser aplicada com o desenvolvimento de outras técnicas. Na Ref. 87 encontra-se uma análise do desempenho de uma família de métodos de funcionais de densidade no cálculo de propriedades moleculares para um conjunto de 32 pequenas moléculas neutras, além de fazer comparações com dados experimentais e com cálculos *ab initio* do tipo HF, MP2 e QCISD. Utilizando-se como base de referência a 6-31G*, observou-se que geometrias e momentos dipolares calculados pelos métodos da TFD, não são melhores do que aqueles obtidos por métodos *ab initio* convencionais. Frequências vibracionais são comparáveis aos resultados *ab initio*, enquanto que energias de atomização para dois dos métodos da TFD estão em excelente acordo com o experimental e são claramente superiores aos obtidos por todos os métodos considerados.

Como nos métodos *ab initio* tradicionais, existe a necessidade

Tabela XIII. Frequências vibracionais (em cm^{-1}) e intensidades de absorção (em km/mol) no infravermelho para CH_3OH .

Simetria	Modo	TZP/NL ^a		HF ^b		Exp.	
		freq	int	freq	int	freq	int ^c
A'	ν_1	3692	22,1	4112	47,2	3667	m
	ν_2	3013	23,2	3253	36,2	3006	m
	ν_3	2893	67,7	3138	56,2	2847	m
	ν_4	1456	5,5	1656	5,4	1473	f
	ν_5	1395	6,0	1629	3,9	1452	mf
	ν_6	1373	13,2	1510	41,5	1334	m
	ν_7	1026	28,0	1192	28,5	1077	f
	ν_8	956	91,7	1171	100,2	1034	mF
A''	ν_9	2935	55,3	3183	68,5	2962	m
	ν_{10}	1430	3,3	1645	3,4	1466	f
	ν_{11}	1127	0,3	1287	2,8	1157	-
	ν_{12}	190	97,7	367	114,8	272	m

^a orbitais do tipo Slater (triplo- ζ mais polarização) e correção não-local.

^b cálculo com o conjunto de base 6-31G//6-31G**.

^c df=fraco, m=médio, F=forte, mf=muito fraco e mF=muito forte.

de conhecimento das diversas metodologias existentes, a fim de se poder extrair os melhores resultados. Deve-se procurar definir adequadamente os parâmetros da malha para a integração numérica, selecionar os conjuntos de funções de base, escolher a função que melhor descreve os funcionais de troca-correlação, introduzir as correções não-locais, entre outros aspectos. Existem na literatura sugestões de como escolher uma malha padrão para cálculos de funcional de densidade em sistemas menores e utilizar esta malha padrão para vários conjuntos de base e sistemas maiores⁹¹, além de métodos que dispensam o uso da malha⁹². Com relação aos funcionais de troca-correlação, têm surgido constantemente novas aproximações, que procuram corrigir deficiências anteriores⁹³. Outras melhorias e avanços também têm sido objeto de pesquisa, como o uso de simetria⁹⁴ e o uso de pseudopotencial⁹⁵.

De um modo geral, a TFD descreve melhor propriedades eletrônicas e estruturais que o método HF e assemelha-se em muitos casos, em outros é superior, aos métodos pós-HF, dependendo do tipo de funcional de densidade utilizado. Propriedades energéticas, como energia de dissociação, de sistemas moleculares complexos apresentam descrição pobre, sendo necessária a introdução de correções nos funcionais de troca e correlação. Cálculos de frequências e intensidades de absorção em nível local não são bem reproduzidas, devido a superpolarização e superdelocalização dos elétrons, embora correções dos gradientes dos potenciais de troca e correlação tendam a remover parcialmente estes efeitos⁸³. Apesar destas deficiências, sem dúvida alguma a potencialidade da TFD é grande, em função principalmente do menor custo computacional envolvido no estudo de sistemas relativamente grandes e na qualidade dos resultados que podem ser obtidos.

O Método da Coordenada Geradora e a Teoria do Funcional de Densidade

A definição do conjunto de base é de grande importância para a representação adequada da função densidade³⁴, e um método *ab initio* conhecido como o método da coordenada geradora (MCG)⁹⁶ tem mostrado ser uma ferramenta de grande utilidade para o desenvolvimento e/ou ajuste de conjuntos de funções de base. Ele sugere que uma função monoelétrica pode ser descrita pela transformada

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (24)$$

onde α é a coordenada geradora, que define o espaço de integração apropriado de $\psi_i(1)$, $\phi_i(1, \alpha)$ são funções denominadas funções geradoras (que podem ser do tipo: GTO, STO, etc) e $f_i(\alpha)$ são funções peso, que devem ser determinadas de modo a minimizar a energia total do sistema possuindo como características básicas: contornos suaves, contínuos, comportamento regular e tender a zero nas extremidades.

Em testes para sistemas atômicos e poliatômicos, tem-se verificado com funções geradoras do tipo GTO e STO, que as funções peso correspondentes apresentam as características descritas anteriormente. Sua existência é condição necessária para que a Eq.(24) seja solução do conjunto de equações integrais que definem o método variacional da coordenada geradora, as equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)^{96b}

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (25)$$

onde F e S são respectivamente os núcleos (*kernels*) de Fock e de recobrimento. A resolução analítica desta equação apresenta problemas de ordem prática, assim utilizam-se técnicas numéricas no tratamento de sua solução.

Deste modo, um aspecto extremamente interessante a ser analisado, diz respeito a uma possível correlação entre os métodos da coordenada geradora e do funcional de densidade. Em analogia ao método HFR, na TFD há a necessidade da resolução da equação

$$h^\lambda(1)\psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad \lambda = \alpha, \beta \quad (26)$$

Na prática, no entanto, é conveniente expandir os conjuntos de n orbitais moleculares (ψ) em termos de M orbitais atômicos (ϕ)

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (27)$$

O conjunto de equações de um elétron resultante após a expansão dos OM, fica:

$$\sum_{\mu=1}^M [H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\mu i} = 0 \quad \nu = 1, 2, \dots, M \quad (28)$$

onde H e S foram representados pelas Eqs.(19a) e (19b). A Eq.(28) é semelhante à forma discretizada da Eq.(25) no espaço da coordenada geradora α . Assim, pretende-se analisar neste trabalho a possibilidade de existência de vínculo entre a função peso (da forma discretizada da Eq. 25) e os coeficientes de expansão obtidos pela TFD (Eq. 28).

Para a resolução da Equação Secular e obtenção dos elementos $H_{\mu\nu}$ (Eq. 19a) fez-se tratamento analítico para todos os termos desta equação, à exceção do potencial de troca-correlação μ_{xc} . Empregou-se a aproximação LDA e os potenciais de troca (μ_x) e de correlação (μ_c) de Hedin e Lundqvist¹⁴ foram tratados seguindo-se a técnica de integração numérica dada na Ref. 37.

Tem sido verificado em nível HF, uma boa representação da função peso, sendo interesse também deste trabalho, analisar seu comportamento frente ao efeito causado pela introdução da correlação eletrônica e verificar se as funções obtidas junto ao MCG preservam as características de funções peso, quando são utilizadas na TFD.

A qualidade dos resultados obtidos é dependente do número de pontos na malha utilizada nesta integração numérica. Na Tabela XIV tem-se resultados de cálculos do número de elétrons para o átomo de Be, realizados a partir de diferentes conjuntos de pontos para a integração da densidade eletrônica. O conjunto de 10 funções primitivas de Slater utilizados na definição de ρ [Eqs. (3b) e (27)], foi obtido pelo método da coordenada geradora⁹⁶.

Tabela XIV. Número de elétrons^a para o átomo de Be, utilizando diferentes conjuntos de pontos na integração numérica (n), com e sem correlação eletrônica (E_c).

Malha n	$\int \rho(r)d(r)$	
	E _c = 0	E _c ≠ 0
52	4,0603	4,0591
538	4,0060	4,0059
1154	3,9999	4,0000
3722	3,9999	4,0000
6044	4,0000	4,0000

^a $\sum P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = 4,0$.

Na Tabela XV observa-se diversas grandezas calculadas para o átomo de Ar através dos métodos Hartree-Fock-Roothaan e do Funcional de Densidade com o mesmo conjunto de funções de base STO (10s7p). Verifica-se neste caso e com este nível de cálculo, uma correlação pobre entre a TFD e os cálculos a nível HFR. A aproximação local superestima em quase 100% o valor das energias de correlação, deste modo correções não locais são importantes, visto que elas corrigem significativamente estas distorções. Estes resultados podem sem dúvida alguma ser melhorados utilizando-se melhores representações para os funcionais de troca e correlação e introduzindo correções não-locais.

Na Tabela XVI são apresentados os resultados das energias atômicas de troca e de correlação para alguns sistemas, utilizando-se o modelo do gás de elétrons ($\alpha = 2/3$) e com conjuntos de funções de base obtidos pelo MCG.

Entretanto, o aspecto mais importante não encontra-se inicialmente na precisão em que ambos os métodos podem determinar

Tabela XV. Energias (em u.a.), teorema virial e número de elétrons para o átomo Ar, utilizando conjunto de base 10s7p obtido pelo MCG, em diferentes níveis de teoria.

Grandeza	HFR ^a	Funcional de Densidade ^b	
		sem corr.	com corr.
En. Total	-526,817326	-523,892392	-526,298364
En. Cinética	526,817317	523,756294	525,611573
En. Potencial	-1053,634641	-1047,648687	-1051,909938
En. Atr. Nucl.	-1255,059932	-1250,904561	-1254,764376
En. de Coulomb	231,610647	230,983721	232,067079
En. de Troca	-30,185356	-27,727846	-27,883847
En. de Corr.	-	-	-1,328793
Teor. Virial	-2,000000	-2,000260	-2,001307
$\int \rho(r)dr$	18,000000	18,000052	18,000053

^a Conjunto de funções de base 10s7p.

^b N² de pontos para integração numérica = 6.044.

Tabela XVI. Energias atômicas (em u.a.) de troca e de correlação^a.

Átomo	Base	E _x			E _c		
		Exata ^b	Calc. ^c	Este Trab.	Exata ^b	Calc. ^c	Este Trab.
He	10s	-1,026	-0,884	-0,860	-0,042	-0,113	-0,107
Be	10s	-2,667	-2,312	-2,303	-0,094	-0,225	-0,215
Ne	10s7p	-12,110	-11,030	-10,955	-0,381	-0,746	-0,696
Mg	10s7p	-15,990	-14,610	-14,580	-0,428	-0,892	-0,833
Ar	10s7p	-30,190	-27,860	-27,883	-0,732	-1,431	-1,329

^a N² de pontos para integração numérica = 6044.

^b Método HFR.

^c Ref. 40.

certas propriedades. Tanto o MCG quanto a TFD utilizam tratamento numérico para a resolução de equações que aparecem nas suas descrições e, diante da grande similaridade entre as Eqs. (25) e (28), procurar-se-á verificar a existência de correlação entre os dois métodos, através da análise do comportamento da função peso e do efeito dos efeitos de correlação eletrônica sobre $f(\alpha)$. Assim, um conjunto otimizado de funções de base de Slater 12s8p obtido pelo MCG para o átomo de Ne foi empregado na TFD. Na Fig. 2 têm-se os desenhos das funções peso dos orbitais atômicos obtidas pelo MCG e TFD sem e com correlação eletrônica. A análise desta figura permite visualizar uma grande semelhança entre as funções peso obtidas em ambos os métodos e o efeito que a correlação eletrônica causa no comportamento destas funções. A discrepância entre

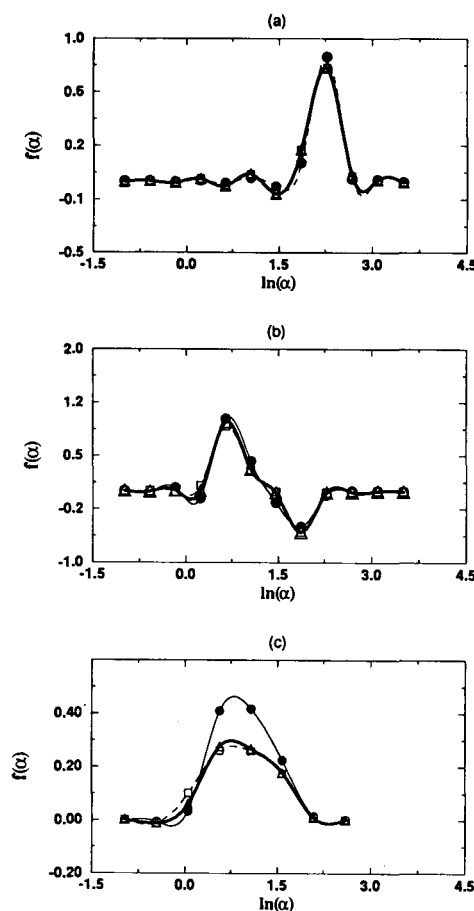


Figura 2. Funções peso obtidas para os orbitais de Ne usando o MCG (linhas contínuas finas) e aplicado em TFD sem correlação eletrônica (linhas tracejadas) e com correlação eletrônica (linhas contínuas grossas), usando conjuntos de funções de base 12s8p.

as funções peso para orbitais p , provavelmente são devidos à diferença entre a qualidade dos cálculos. Como observado na Tabela XV os resultados de energia sem correlação diferem consideravelmente dos resultados HF. Uma melhor descrição do funcional de densidade certamente aproximará as descrições de $f(\alpha)$ de ambos os métodos e possibilitará uma avaliação precisa dos efeitos de correlação sobre as funções peso.

CONCLUSÕES

Neste trabalho procurou-se dar uma visão geral da evolução do formalismo da teoria do funcional de densidade. Uma teoria que aparece já nos primórdios da Teoria Quântica, mas que apenas nas últimas décadas tem adquirido um grande avanço. São muitas as potencialidades da moderna TFD, como têm sido mostrado por seus resultados. Comparada a cálculos preciso do tipo *ab initio*, TFD apresenta estreita semelhança, porém a um custo computacional muito inferior. As aplicações de TFD vão desde a Física do Estado Sólido a sistemas moleculares orgânicos, complexos inorgânicos, organometálicos, sistemas bioquímicos, enfim uma grande variedade, que tende a aumentar com o desenvolvimento e popularização de pacotes computacionais, como os já existentes: NUMOL⁹⁷, DMol⁹⁸, DeMon⁹⁹, DGauss¹⁰⁰, ADF¹⁰¹, Gaussian 92/DFT¹⁰² entre outros. Há muito a se fazer e esforços neste sentido têm sido empregados e um número crescente de pesquisadores tem-se dedicado a isto.

Como as STOs fornecem funções peso adequadas, verificou-se a viabilidade da aplicação do MCG junto a Teoria do Funcional de Densidade e, a um custo computacional reduzido, introduziu-se efeitos de correlação eletrônica através de expressões empíricas. Observou-se que estes efeitos não alteram sensivelmente o comportamento da função peso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) o apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Labanowski, J. K.; Andzelm, J. W.; "Density Functional Methods in Chemistry", Springer-Verlag, New York, 1991.
- Kryachko, E. S.; Ludeña, E. V.; "Energy Density Functional Theory of Many-Electrons Systems", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B*, (1964), **136**, 864.
- Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A*, (1965), **140**, 1133.
- Sham, L. J.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, (1966), **145**, 561.
- Levy, M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, (1979), **76**, 6062.
- Lieb, E. H.; *Int. J. Quantum Chem.*, (1983), **24**, 243.
- (a) Thomas, L. H.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, (1927), **23**, 542. (b) Fermi, E.; *Rend. Accad. Lincei*, (1927), **6**, 602.
- Dirac, J. A. M.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, (1930), **26**, 376.
- Slater, J. C.; *Phys. Rev.*, (1937), **51**, 846.
- Slater, J. C.; *Phys. Rev.*, (1951), **81**, 385.
- (a) Slater, J. C.; *Adv. in Quantum Chem.*, (1972), **6**, 1. (b) Slater, J. C.; "The Calculation of Molecular Orbitals", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- Parr, R. G.; Yang, W.; "Density-Functional Theory of Atoms e Molecules", Oxford University Press, New York, 1989.
- Hedin, L.; Lundvist, B. I.; *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, (1976), **4**, 4274.
- Schwarz, K.; *Phys. Rev. B*, (1972), **5**, 2466.
- (a) Johnson, K. H.; *J. Chem. Phys.*, (1966), **45**, 3085. (b) Slater, J. C.; Johnson, K. H.; *Phys. Rev.*, (1972), **5**, 2466.
- Johnson, K. H.; *Adv. in Quantum Chem.*, (1973), **7**, 143.
- Takai, Y.; Johnson, K. H.; *Chem. Phys. Lett.*, (1992), **189**, 518.

- Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P.; *Chem. Phys.*, (1973), **2**, 41.
- Krijn, J.; Baerends, E. J.; "Fit Functions in the HFS Method", Internal report (in Dutch), Free University of Amsterdam, The Netherlands, 1984.
- Gunnarsson, O.; Lundqvist, B. I.; *Phys. Rev. B*, (1976), **13**, 4274.
- Ziegler, T.; *Chem. Rev.*, (1991), **91**, 651.
- Herman, F.; Ortenburger, I. B.; Van Dyke, J. P.; *Phys. Rev. Lett.*, (1969), **22**, 807.
- Perdew, J. P.; Yue, W.; *Phys. Rev. B*, (1986), **33**, 8800.
- Becke, A. D.; *Phys. Rev. A*, (1988), **38**, 3098.
- Lee, C.; Zhou, Z.; *Phys. Rev. A*, (1991), **44**, 1536.
- Rasolt, M.; Geldart, D. J.; *Phys. Rev. Lett.*, (1975), **35**, 1234.
- Lee, H.; Bertolotti, L. J.; *Phys. Rev. A*, (1991), **44**, 1540.
- Gunnarsson, O.; Lundqvist, B. I.; Wilkens, J. W.; *Phys. Rev. B*, (1974), **10**, 1319.
- Perdew, J. P.; Zunger, A.; *Phys. Rev. B*, (1981), **23**, 5048.
- Stoll, H.; Pavlidou, C. M. B.; Preuss, H.; *Theor. Chim. Acta*, (1978), **49**, 143.
- Hedin, L.; Lundvist, B. I.; *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, (1971), **4**, 2064.
- von Barth, U.; Hedin, L.; *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, (1972), **5**, 1629.
- Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.*, (1980), **58**, 1200.
- Godbout, N.; Salahub, D.; Andzelm, J.; Wimmer, E.; *Can. J. Phys.*, (1992), **70**, 560.
- Haselgrove, C. B.; *Math. Comp.*, (1961), **15**, 323.
- Conroy, H.; *J. Chem. Phys.*, (1967), **47**, 5307.
- (a) Ellis, D.; Painter, G. S.; *Phys. Rev. B*, (1970), **1**, 4747. (b) Painter, G. S.; Ellis, D.; *Phys. Rev. B*, (1970), **2**, 2887.
- Boerrigter, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J.; *Int. J. Quantum Chem.*, (1988), **33**, 87.
- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, (1988), **88**, 2574.
- Murray, C. W.; Handy, N. C.; Lamington, G. J.; *Mol. Phys.*, (1993), **78**, 997.
- Fortunelli, A.; Salvetti, O.; *Int. J. Quantum Chem.*, (1993), **47**, 135.
- Habibollahzadeh, D.; Murray, J. S.; *Int. J. Quantum Chem.*, (1993), **45**, 15.
- Holme, T. A.; Truong, T. N.; *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **215**, 53.
- Fan, L.; Ziegler, T.; *J. Chem. Phys.*, (1990), **92**, 3645.
- Fan, L.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 10890.
- Fan, L.; Ziegler, T.; *J. Chem. Phys.*, (1992), **96**, 9005.
- Ghosh, A.; Almlöf, J.; *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **213**, 519.
- Harris, K. D. M.; George, A. R.; Thomas, J. M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1993), **89**, 2017.
- Chong, D. P.; Papousek, D.; *Chem. Phys. Lett.*, (1992), **193**, 399.
- Harbola, M. K.; *Phys. Rev. A, At. Mol. Opt. Phys.*, (1993), **48**, 2696.
- Matsuzawa, N.; Dixon, D. A.; *J. Chem. Phys.*, (1994), **98**, 2545.
- Vijayakumar, M.; Gopinathan, M. S.; *J. Chem. Phys.*, (1992), **97**, 6639.
- Ghosh, S. K.; *Int. J. Quantum Chem.*, (1994), **49**, 239.
- Kong, J.; Eriksson, L. A.; Boyd, R. F.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **99**, 9756.
- Eriksson, L. A.; Kong, J.; Boyd, R. F.; *Chem. Phys. Lett.*, (1994), **217**, 156.
- Gutsev, G. L.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 7072.
- Delley, B.; *J. Chem. Phys.*, (1991), **94**, 7245.
- Dibble, T. S.; Francisco, J. S.; Deeth, R. J.; Hand, M. R.; Willians, I. H.; *J. Chem. Phys.*, (1994), **100**, 459.

61. Fan, L.; Ziegler, T.; *J. Comp. Chem.*, (1990), **92**, 7645.
62. Lazzeretti, P.; Zanasi, R.; *J. Chem. Phys.*, (1986), **84**, 3919.
63. Chong, D. P.; Papousek, D.; *J. Mol. Spectr.*, (1992), **155**, 167.
64. Novoa, J. J.; Mota, F.; *Chem. Phys. Lett.*, (1985), **119**, 135.
65. Ziegler, T.; Gutsev, G. L.; *J. Comp. Chem.*, (1992), **13**, 70.
66. Levy, M.; "Perspectives in Quantum Chemistry", Jortner, J.; Pullman, B. (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1989), p. 1-17.
67. Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K.; *J. Phys. Chem.*, (1994), **98**, 1840.
68. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A.; *J. Chem. Phys.*, (1989), **90**, 5622.
69. Curtiss, L. A.; Jones, C.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.*, (1990), **93**, 2537.
70. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.*, (1991), **94**, 7221.
71. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, (1992), **96**, 2155.
72. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, (1992), **97**, 9173.
73. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 5648.
74. Daul, C.; Gudel, H. U.; Weber, J.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **93**, 4023.
75. Deeth, R. J.; *J. Phys. Chem.*, (1993), **97**, 11625.
76. Harbelen, O. D.; Rosch, N.; *Chem. Phys. Lett.*, (1992), **199**, 491.
77. Fois, E. S.; Penman, J. I.; Madden, P. A.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 6352.
78. Shanton, R. V.; Merz, K. M. Jr.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **93**, 4023.
79. Fournier, R.; Sinnott, S. B.; DePristo, A. E.; *J. Chem. Phys.*, (1992), **97**, 4149.
80. Gutsev, G. L.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1992), **37**, 135.
81. Gutsev, G. L.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **99**, 3906.
82. Gutsev, G. L.; *J. Phys. Chem.*, (1994), **98**, 1570.
83. Wang, J.; Eriksson, L. A.; Boyd, R. J.; Shi, Z.; Johnson, B. G.; *J. Phys. Chem.*, (1994), **98**, 1844.
84. Sosa, C.; Lee, C.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 8004.
85. Murray, C. W.; Handy, N. C.; Amos, R. D.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 7145.
86. Axe, F. U.; Coffin, J. M. J. *J. Phys. Chem.*, (1994), **98**, 2567.
87. Hutter, J.; Lüthi, H. P.; Diederich, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), **116**, 750.
88. Bérces, A.; Ziegler, T.; *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **203**, 592.
89. Bérces, A.; Ziegler, T.; Fan, L.; *J. Phys. Chem.*, (1994), **98**, 1584.
90. Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 5612.
91. Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Pople, J. A.; *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **209**, 506.
92. Zheng, Y. C.; Almlöf, J.; *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **214**, 397.
93. Raghavachari, K.; Trout, D. L.; Odom, G. K.; Scuseria, G. E.; Pople, J. A.; Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **214**, 357.
94. Gorking, A. P. R.; *Phys. Rev. A, At. Mol. Opt. Phys.*, (1993), **47**, 2783.
95. Chen, H.; Krasowski, M. P.; Fitzgerald, G.; *J. Chem. Phys.*, (1993), **98**, 8710.
96. (a) Mohallem, J. R.; Trsic M.; *Z. Phys. A- Atoms and Nuclei*, (1985), **322**, 538. (b) Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic; *Int. J. Quantum Chem.- Symp.*, (1986), **20**, 45. (c) Costa, H. F. M.; Mohallem, J. R.; Trsic M.; *Quím. Nova*, (1989), **11**, 41. (d) Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D.; *Int. J. Quantum Chem.*, (1992), **42**, 411. (e) Custodio, R.; Goddard, J. D.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; *Can. J. Chem.*, (1992), **70**, 580.
97. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, (1989), **23**, 599.
98. Delley, B.; *J. Chem. Phys.*, (1990), **92**, 508.
99. St-Amant, A.; Salahub, D. P.; *Chem. Phys. Lett.*, (1990), **169**, 387.
100. Andzelm, J. W. in "Density Functional Methods in Chemistry", Labanowski, J. K.; Andzelm, J. W. (eds.), Springer-Verlag, New York, 1991, p. 155.
101. ADF é o sucessor do HFS-LCAO desenvolvido por Ellis *et alli*, ver Ref. 19.
102. Gaussian 92/DFT- Revision C, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J. Stewart, J. J. P.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 1992.

Publicação financiada pela FAPESP