

## Fundamentos de Mecânica Quântica e Química Computacional

### 2.1.

#### Introdução

Assim como em outras áreas do conhecimento humano, o uso do termo “*Química Computacional*” se popularizou devido a uma confluência de fatores científicos, históricos, tecnológicos e culturais. O desenvolvimento dessa área apenas se tornou possível devido ao poder de processamento de computadores modernos, de softwares sofisticados e de uma melhor compreensão de alguns princípios básicos da ciência. O potencial oferecido pela tecnologia recente de hardware e software teve como consequência o desenvolvimento de uma grande variedade de técnicas para cálculos numéricos e simbólicos. Esses métodos se estendem a muitas áreas de aplicação e aumentam o potencial das simulações, o que torna a Química Computacional um dos domínios interdisciplinares mais promissores do século XXI.

O domínio e a manipulação da matéria em escala nanométrica se mostram imprescindíveis atualmente, uma vez que, devido às suas particularidades, apresentam aplicações úteis em diversos campos de conhecimento. Para que seja possível simular o comportamento da matéria em escala atômica, são aplicados os métodos de Química Computacional baseados no formalismo da Mecânica Quântica.

Não é exagero afirmar que o ser humano tem sido envolvido por uma avalanche de consequências da Mecânica Quântica, desde seu desenvolvimento.

Desde os primórdios da Física Quântica, no início do século XX, muitas formulações para representar a estrutura da matéria foram sugeridas, em parte com o objetivo de se conseguir solucionar problemas físicos em escala atômica. Uma das possíveis abordagens utilizadas para representar a estrutura da matéria é a formulação em termos da função de onda representada por Schrödinger.

Sugerida na década de 1920, ao mesmo tempo em que a Mecânica Quântica dava seus primeiros passos, a representação de Schrödinger tornou-se a abordagem mais conhecida da Física Quântica (CAETANO, 2003).

Foi em 1926 que Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg descobriram, independentemente, os princípios básicos de um novo tipo de mecânica, que fornecia técnicas matemáticas apropriadas para lidar com a dualidade onda-partícula da matéria ou energia. A descrição de Schrödinger foi chamada de formulação Ondulatória e a de Heisenberg, Mecânica Matricial. Apesar de suas formulações bem distintas, os dois métodos são essencialmente equivalentes (DIRAC, 1929) no nível mais profundo dos conceitos físicos básicos.

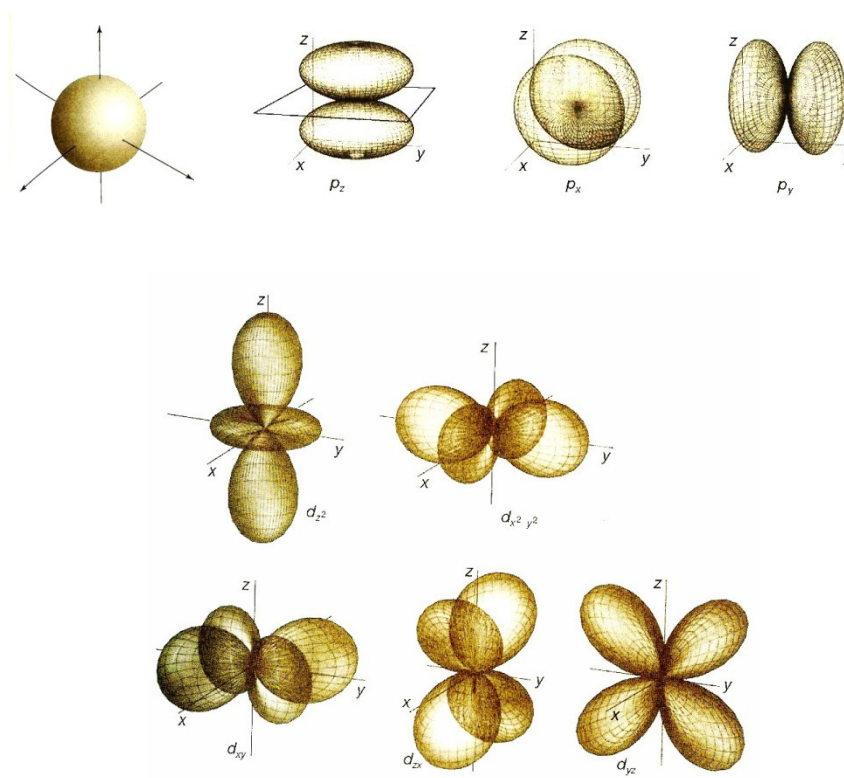
A matemática do método de Schrödinger é mais familiar ao químico, e é comum, portanto, empregar a equação de Schrödinger como base para aplicações em Química.

Um conceito fundamental para o desenvolvimento da Mecânica Quântica foi postulado por Niels Bohr no início do século XX: a existência de estados estacionários quantizados para sistemas atômicos.

Posteriormente três cientistas construíram os alicerces da Mecânica Quântica moderna. São famosas as contribuições de Heisenberg, Schrödinger e Dirac e suas formulações são ao mesmo tempo equivalentes e complementares.

Mas, foi Erwin Schrödinger que postulou a equação responsável por descrever corretamente o movimento de sistemas quânticos. Juntando a idéia de Planck, a quantização clássica de Bohr e a idéia do comportamento ondulatório da matéria, chegou-se a uma equação admirável por conseguir descrever a dinâmica de sistemas eletrônicos.

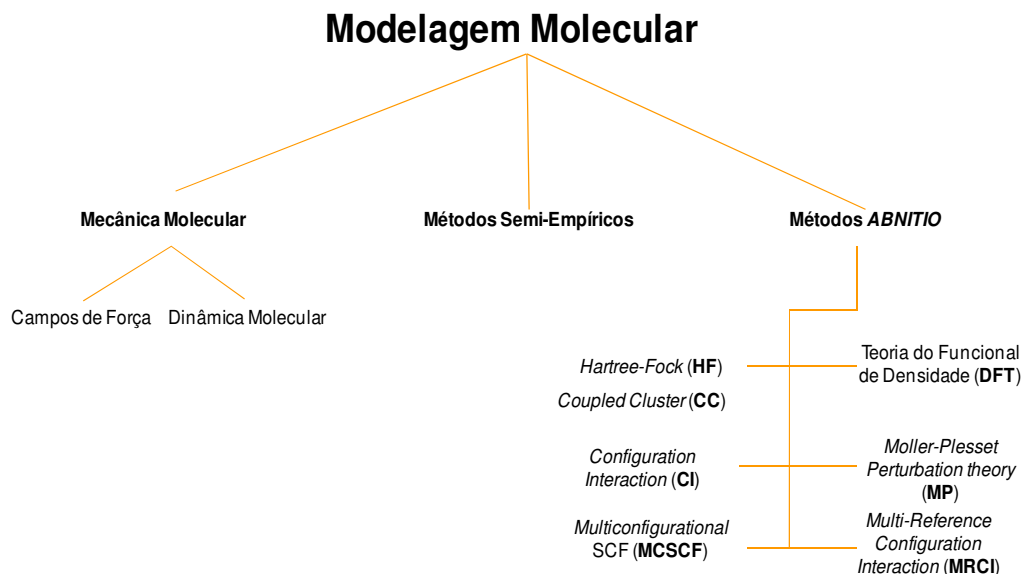
Para que fosse possível resolver a equação de Schrödinger foi necessário o auxílio de matemáticos habilidosos e a solução somente se tornou conhecida, na década de vinte do século XX. A interpretação probabilística fornecida por Born (CAETANO, 2003), (LEACH, 2001), permitiu ao homem conhecer as “formas” geométricas do que hoje se conhece por orbitais atômicos. São mostrados os orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  na Figura 2-1.



**Figura 2-1** Orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  de um átomo hidrogenóide.

A solução da equação de Schrödinger é uma função denominada função de onda, que é uma representação de um vetor no espaço de Hilbert (BUTKOV, 1979). Essa função pode ser complexa de variável real, e ainda só pode ser obtida para um conjunto restrito de casos. Para sistemas que contém mais de um elétron, um tratamento mais sofisticado é necessário.

Diversos métodos de aproximação foram propostos com o intuito de se encontrar os orbitais eletrônicos para átomos de muitos elétrons. Entre eles estão o método de *Hartree-Fock* e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esses métodos estão em constante desenvolvimento e são aplicados rotineiramente no estudo da modelagem molecular, centro das atenções da Química Computacional. Esses métodos apenas fazem parte de um conjunto de ferramentas disponíveis para solucionar diversos problemas. São mostrados na Figura 2-2 alguns dos principais métodos utilizados em Química Computacional.



**Figura 2-2** Taxonomia dos métodos de modelagem molecular.

## 2.2.

### A equação de Schrödinger, a função de onda e os operadores

A análise de qualquer sistema eletrônico existente na natureza tem sempre como ponto inicial a equação de Schrödinger. Essa equação mescla os princípios de Hamilton com a dualidade onda-partícula. Na Química Quântica, o operador potencial é normalmente independente do tempo e assim a equação de Schrödinger passa a ser uma equação de operadores, autovalores e autovetores, na forma independente do tempo, como se segue:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2-1)$$

$\Psi$  é a denominada *função de onda*. Essa função descreve o comportamento do sistema, e pode ser complexa.  $E$  é o valor da *energia* que o sistema fornece quando o operador  $H$  é aplicado sobre a função de onda que descreve o sistema.  $H$  é chamado de operador *hamiltoniano* e contém termos referentes ao movimento e interação das partículas do sistema (LEACH, 2001).

A solução da equação de Schrödinger é a função de onda e toda a Mecânica Quântica moderna está baseada em tal solução (MOORE, 1972). Então, faz-se necessário definir quais são as condições para que uma função seja

considerada aceitável como solução de um problema de Mecânica Quântica. A teoria apresenta os seguintes postulados:

### Postulado I

Qualquer estado de um sistema dinâmico contendo N partículas pode ser descrito por uma função de onda  $\Psi(\mathbf{x}, t)$  onde  $\mathbf{x}$  é o vetor de coordenadas dos vários elétrons que constituem o sistema e t é o tempo

### Postulado II

A função de onda  $\Psi(x, t)$  e sua primeira e segunda derivadas  $\partial\psi(x, t)/\partial x$ ,  $\partial^2\psi(x, t)/\partial x^2$ , devem ser contínuas, finitas e unívocas para todos os valores de x.

### Postulado III

Qualquer quantidade que seja fisicamente observável pode ser representada na Mecânica Quântica por um operador *hermitiano*. Um operador *hermitiano* é um operador  $F$  que satisfaz a seguinte condição:

$$\int \Psi_1^* F \Psi_2 dx = \int \Psi_2 (F \Psi_1^*) dx \quad (2-2)$$

onde \* indica o conjugado complexo da função de onda.  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  representam os estados físicos da partícula.

### Postulado IV

Se  $\Psi_i$  é uma autofunção de F com o valor  $f_i$ , então uma medida de F certamente fornecerá o valor de  $f_i$ .

$$F \Psi = f_i \Psi_i \quad (2-3)$$

### Postulado V

A média ou valor esperado  $\langle F \rangle$  de qualquer observável correspondente a um operador F é calculada através da fórmula

$$\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* F \Psi dx \quad (2-4)$$

Essa formulação exige que a função de onda seja normalizada, isto é,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = 1 \quad (2-5)$$

onde  $\Psi^*$  é o conjugado complexo de  $\Psi$ .

### Postulado VI

Em sistemas finitos com condições de contorno, a função de onda deve ser nula para distâncias tendendo ao infinito, e, em sistemas infinitos (sem condições de contorno), ela deve ser periódica. Dado que a função de onda satisfaz a todas as restrições anteriormente apresentadas, então o módulo do quadrado dessa função de onda define a probabilidade da referida partícula ser encontrada em uma dada região (OPPENHEIMER, 1927).

### 2.3.

#### O operador Hamiltoniano, as aproximações de Born- Oppenheimer e do Campo Central

Uma função de onda descreve o comportamento de um sistema eletrônico. No entanto, apesar da sua grande utilidade, ainda não é possível, com o ferramental teórico desenvolvido até hoje, obter a solução exata analítica da equação de Schrödinger para um sistema eletrônico qualquer. Por isso, durante décadas, surgiram vários tipos de aproximações usadas em problemas importantes, que possibilitam, ainda de forma aproximada, inferir algum tipo de comportamento de sistemas aos quais não se é possível obter soluções exatas. As principais aproximações para sistemas que possuem mais de um elétron são discutidas a seguir.

O operador Hamiltoniano que aparece na equação de Schrödinger é uma das entidades que mais contém aproximações. Muitos problemas em Química Quântica podem ser resolvidos com a equação desconsiderando os efeitos relativísticos e assumindo que a equação não depende da variável tempo. Assim, o cálculo do Hamiltoniano, em unidades atômicas, de um sistema multieletrônico é dado pela equação (2-6) (JENSEN, 2001)

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \end{aligned} \quad (2-6)$$

Onde,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ ,  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ ,  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $r_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ;  $N$  e  $M$  indicam respectivamente o número de elétrons e núcleos do sistema.

É possível escrever a Equação (2-6) em sua forma compacta descrita em

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2-7)$$

onde  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética eletrônica,  $\hat{T}_n$  é o operador energia cinética nuclear,  $\hat{V}_{en}$  é o operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo,  $\hat{V}_{ee}$  é o operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron e  $\hat{V}_{nn}$  é o operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo.

A aproximação de Born-Oppenheimer, ou aproximação *adiabática*, (SZABO & OSTLUND, 1996), é formulada a partir da seguinte afirmação:

*A razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham as rápidas mudanças na trajetória dos elétrons e podem ser considerados fixos.*

Assim, considera-se que os elétrons movem-se em campos com o núcleo fixo e tem-se, dentro dessa aproximação, que o termo de energia cinética nuclear  $\hat{T}_n$  na Equação (2-7) é muito menor do que os outros termos e, portanto, pode ser desprezado.

Além disso, o termo de energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo  $\hat{V}_{nn}$  é uma constante. Então, o hamiltoniano total do sistema, assumindo-se a aproximação de Born-Oppenheimer, é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn} \quad (2-8)$$

onde

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (2-9)$$

Todas essas manipulações implicam na possibilidade de reescrever a equação  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , como se segue:

$$H_{ele}\Psi_{ele} = E_{ele}\Psi_{ele} \quad (2-10)$$

Apesar da aproximação de *Born-Oppenheimer* introduzir algumas simplificações no cálculo do hamiltoniano, ainda assim não é possível, com tal ferramenta, calcular exatamente o efeito desse operador em um sistema

polieletrônico. Dessa forma, faz-se necessário introduzir outra aproximação, a aproximação de campo central.

A aproximação do campo central consiste em definir um potencial de campo médio. Dessa forma, o potencial percebido pelo  $i$ -ésimo elétron é resultante da distribuição média das cargas dos outros  $N - 1$  elétrons, combinada a carga nuclear. Portanto, o termo de repulsão para  $i$  não envolve mais um somatório sobre os demais elétrons individualmente, mais sim um único termo (SANTOS, 1992), representado pela integral:

$$\tilde{V}(r_i) = \int \frac{\rho_{N-1}}{|r_i - r'|} dr' \quad (2-11)$$

onde  $\rho_{N-1}$  representa a densidade de probabilidade de encontrar a nuvem de elétrons de  $N - 1$  elétrons em  $r$ .

Através de ciclos iterativos é possível estimar  $\rho_{N-1}$ , para cada um dos elétrons presentes no sistema. Para que seja feito esse cálculo utiliza-se o método do campo auto-consistente, (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*) (SZABO & OSTLUND, 1996).

## 2.4.

### O Método de Hartree-Fock

A função de onda  $\psi(\mathbf{x})$  de um sistema multieletrônico pertence a um espaço de dimensão  $3N$ , uma vez que  $\mathbf{x}$  é o vetor de coordenadas de cada elétron no espaço. Isso mostra que é grande a complexidade computacional, e deixa claro que com as ferramentas atuais não é factível utilizar Mecânica Quântica para muitos casos. Para exemplificar essa complexidade, considere um material contendo apenas 100 elétrons e o espaço discretizado em somente 100 pontos. Um cálculo em primeiros princípios, que envolveria a resolução de um problema de autovalores e autofunções dado pela equação (2-1), iria requerer a computação de autofunções e autovalores de uma matriz com  $100^{300} \times 100^{300}$  elementos, que é um número bastante grande. Por isso é que são utilizadas aproximações analíticas das funções de onda, uma dessas aproximações é, por exemplo, o determinante de Slater.



O método de Hartree-Fock (SZABO & OSTLUND, 1996) resulta da junção da aproximação da função de onda pelo determinante de Slater, dado pela Equação (2-12), e das aproximações descritas na secção 2.3.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \det \begin{pmatrix} \Psi_{11} & \cdots & \Psi_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{n1} & \cdots & \Psi_{nn} \end{pmatrix} \quad (2-12)$$

A utilização do determinante de Slater reduz uma função de onda no espaço  $3N$  dimensional a um espaço de  $N$  funções no espaço tri-dimensional, o qual é computacionalmente tratável. Além disso, garante que a função de onda seja anti-simétrica (GOMES, 2001).

A aplicação do método de *Hartree-Fock* parte da premissa que os elétrons interagem uns com os outros ignorando a correlação eletrônica. No entanto, isso tem consequências drásticas nas interpretações das funções de onda. Em alguns casos de átomos e moléculas diatômicas, a solução numérica das equações de *Hartree-Fock* pode ser obtida por técnicas numéricas (FROOSE-FICHER, 1977). Esse tipo de solução sem aproximações (CRAMMER, 2002) conduz ao limite Hartree-Fock, e daí, é possível calcular o erro proveniente da utilização de um determinante de Slater com um número finito de termos, a esse erro nomeia-se *Energia de Correlação*, e é dado pela Equação (2-13).

$$E_{\text{corr}} = E - E_{\text{HF}} \quad (2-13).$$

O método de *Hartree-Fock* prevê um limite superior para a energia de átomos que estejam em seu estado fundamental. Nesse contexto, o método Hartree-Fock tem uma estrutura variacional associada. Explorando essa estrutura variacional, o método de Hartree-Fock pode ser estendido para se obter uma teoria de estrutura eletrônica mais refinada, que pode ser descrita por equações de multi-configurações (FRIESECKE, 2003).

A função  $\Psi$  adequada para o sistema estudado é a que minimiza a energia do sistema, dada pela Equação (2-14). A energia  $E$  será sempre maior ou, na melhor das hipóteses igual, a energia exata  $E_0$ , que é a energia que seria produzida caso fosse conhecida a função de onda  $\Psi$ . Tal fato pode ser enunciado pelo teorema 2.1.

**Teorema 2.1** Se  $\psi$  é uma função de onda que satisfaz as condições de contorno do problema em questão, e sendo  $E_0$  a energia exata do estado fundamental do sistema, então:

$$\frac{\int \psi^* H \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} \geq E_0 \quad (2-14)$$

onde:

$E_0$  é a energia do sistema em estudo;

$H$  é o hamiltoniano do sistema;

$\hat{\psi}$  é a função de onda em ajuste;

O valor da energia exata  $E_0$  é desconhecido. Porém, se forem criadas diferentes funções de onda aproximadas,  $\hat{\psi}_1, \hat{\psi}_2, \dots, \hat{\psi}_n$  para representar um dado sistema, as respostas obtidas serão as energias  $E_1, E_2, \dots, E_n$ , respectivamente, e a melhor função de onda será aquela que produzir a menor energia, que certamente estará mais próxima do valor exato da energia  $E_0$ . Supondo-se que  $E_1 < E_2 < E_n$ , então  $E_1$  estará representando mais adequadamente o sistema do que qualquer uma das outras, e  $E_2 > E_0$ .

Em linhas gerais, o método de *Hartree-Fock* baseia-se nas seguintes premissas: (a) a utilização de um determinante de Slater, dado pela equação (2-12), como função de onda aproximada; (b) a utilização do método variacional para obter uma função de onda que minimiza a energia total; e (c) a substituição das repulsões eletrônicas sofridas por cada elétron por um campo médio criado pelos outros elétrons do sistema.

A utilização da Equação (2-12) como função de onda tem uma implicação importante, pois garante que o princípio de exclusão de *Pauli* seja satisfeito (GOMES, 2001) e, portanto, que a função de onda seja anti-simétrica em relação à troca de dois elétrons.

Nesse modelo, cada elétron é descrito por uma função de onda  $\psi$  denominada *spin-orbital*, dada pelo produto de uma função espacial  $\chi_{11}(r)$  e uma função de spin

$$s_{11}(\eta): \psi_{11} = \chi_{11}(r) s_{11}(\eta). \quad (2-15)$$

Onde,

$r$  é o vetor de coordenadas espaciais de um elétron e  $\eta$  é a coordenada de spin (alfa ou beta).

Nas funções *spins-orbitais*, os elementos do determinante de Slater têm que ser linearmente independentes, caso contrário esse determinante será zero, o que não caracteriza uma função que obedece simultaneamente os postulados descritos na seção 2.2.

A atuação do operador Hamiltoniano eletrônico sobre a função de onda do sistema é dada pela seguinte relação:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi_a | H_e | \psi_a \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b \psi_a \rangle) \end{aligned} \quad (2-16)$$

Sendo,  $h = \hat{T}_e + \hat{V}_{en}$

$$(2-17)$$

De acordo com o teorema 2.1, a função de onda que descreve o sistema em questão é a que minimiza o funcional dado pela Equação (2-14). No método de *Hartree-Fock*, é necessário que as funções *spin-orbitais* sejam ortogonais umas às outras e, assim, a minimização de energia deve considerar esta restrição. A condição de ortogonalidade entre as funções *spins-orbitais* é dada pela equação (2-18).

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (2-18)$$

Logo,

$$\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (2-19)$$

Tendo essa condição em vista, para se realizar o procedimento, são utilizados os multiplicadores de *Lagrange*<sup>1</sup>. Cria-se, portanto, um funcional,

<sup>1</sup> Técnica utilizada para resolver problemas de otimização com restrições.

Equação (2-20), que estabelece uma relação entre a energia e a restrição de ortogonalidade dada pela Equação (2-20).

$$\begin{aligned}
 F(\{\psi\}) &= E(\{\psi\}) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}) \\
 &= \sum_{a=1}^N \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left( \langle \psi_a \psi_b | r_{ab}^{-1} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | r_{ab}^{-1} | \psi_b \psi_a \rangle \right. \\
 &\left. - 2\epsilon_{ab} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}) \right)
 \end{aligned} \tag{2-20}$$

Introduzindo variações infinitesimais na função de onda, tem-se a seguinte relação:

$$\delta F(\{\psi\}) = \delta E(\{\psi\}) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} \delta (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}) \tag{2-21}$$

Igualando a zero, com a finalidade de satisfazer a condição de primeira ordem, tem-se a Equação (2-22) para variações arbitrárias de  $\delta\psi_a^*$  (SZABO & OSTLUND,1996)

$$\begin{aligned}
 \delta F(\{\psi\}) &= \sum_{b=1}^N \int dx \delta\psi_a^* \left\{ h\psi_a \right. \\
 &+ \sum_{b=1}^N (\langle \psi_a | r_{12}^{-1} | \psi_b \rangle - \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a \rangle) \psi_a \\
 &\left. - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}) \right\} + \text{complexo conjugado} = 0
 \end{aligned} \tag{2-22}$$

A Equação (2-22) só pode ser igual a zero para variações infinitesimais se, e somente se, o termo entre chaves for igual a zero. O termo entre chaves é a equação de *Hartree-Fock*, que determina o conjunto de funções spins-orbitais que minimiza a Equação (2-22).

$$[h + \sum_{b=1}^N (J_b - K_b)]\psi_a = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} \psi_b, a = 1, 2, \dots, N \tag{2-23}$$

Os termos  $J_b$  e  $K_b$  são os operadores de Coulomb e de troca. O operador de Coulomb e de troca são mostrados nas Equações (2-24) e (2-25), respectivamente. O primeiro representa o potencial médio em um ponto devido ao elétron no orbital  $\psi_b$  e o segundo a troca de elétrons entre os orbitais  $a$  e  $b$ .

$$J_b \psi_a = \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_b \rangle \psi_a \quad (2-24)$$

$$K_b(1) \psi_a(1) = \langle \psi_b | r_{12}^{-1} | \psi_a \rangle \psi_a \quad (2-25)$$

O termo entre colchetes da Equação (2-23) é chamado de operador de *Fock*, denotado por  $f$ . Este operador é composto pelo operador de um elétron  $h$  e pelo potencial de *Hartree-Fock*, definido como

$$v^{HF} = \sum_{b=1}^N J_b - K_b \quad (2-26)$$

E por fim transforma-se a Equação (2-23) na equação (2-27)

$$f \psi_a = \epsilon_a \psi_a \quad (2-27)$$

Os detalhes aqui omitidos são encontrados em (JENSSEN, 1999), (SZABO & OSTLUND, 1996), bem como, os *métodos de Hartree-Fock Restrito (RHF, ou Restricted Hartree-Fock), método de Hartree-Fock Aberto e Restrito (ROHF, ou Restricted Open Hartree-Fock)*, cada um com suas particularidades e adequados a sistemas diferentes.

## 2.5.

### Equações de Roothan-Hall ou Equações Seculares

A Equação (2-27) pode ser reescrita como a equação (2-29), que por sua vez pode ser escrita com a equação matricial (2-32). A finalidade dessa modificação é introduzir uma forma de calcular os coeficientes da combinação linear. Essa equação na forma matricial apresenta características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes da combinação linear e as energias dos orbitais. Popularmente, essa representação matricial é também denominada de *Equação Secular*. Os desenvolvimentos aqui omitidos podem ser encontrados em (SZABO & OSTLUND, 1996), (JENSSEN, 1999). Abaixo são ilustrados os passos para obtenção das equações seculares.

$$\psi_a = \sum_n C_{in} \chi_n \quad (2-28)$$

$$f \sum_n C_{in} \chi_n = \epsilon_a \sum_n C_{in} \chi_n \quad (2-29)$$

onde  $C_{in}$  são os pesos.

Esta equação pode ser rearranjada e escrita como segue:

$$\sum_n C_{in} \int \chi_m f(\mathbf{1}) \chi_n d\mathbf{r} = \epsilon_a \sum_k C_{in} \int \chi_m \chi_n d\mathbf{r} \quad (2-30)$$

Dessa forma,

$$\sum_n C_{in} (f_{mn} - \epsilon_a S_{mn}) = 0 \quad (2-31)$$

E finalmente,

$$\begin{pmatrix} f_{11} - \epsilon_a S_{11} & f_{12} - \epsilon_a S_{12} & \dots & f_{1m} - \epsilon_a S_{1n} \\ f_{21} - \epsilon_a S_{21} & f_{22} - \epsilon_a S_{22} & \dots & f_{2m} - \epsilon_a S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{m1} - \epsilon_a S_{m1} & f_{m2} - \epsilon_a S_{m2} & \dots & f_{mm} - \epsilon_a S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1k} \\ C_{2k} \\ \vdots \\ C_{mk} \end{pmatrix} = 0 \quad (2-32)$$

onde,  $f$  é o operador de fock e  $S$  é a integral de sobreposição.

Porém, não é aceita a solução trivial da equação secular, isto é, todos os coeficientes desconhecidos não podem ser iguais a zero. A equação secular terá solução quando o determinante, descrito pela Equação (2-33), for igual a zero.

$$\mathbf{det} |f_{mn} - \epsilon_i S_{mn}| = 0 \quad (2-33)$$

## 2.6.

### Funções de base

Nesta seção são descritos, sucintamente, alguns aspectos relativos a funções de base. Mais detalhes podem ser encontrados nas seguintes referências: (AHLRICH & TAYLOR, 1981), (ANDZELM *et al.*, 1984), (DUNNIG & HAY, 1977), (FELLER & DAVIDSON, 1986), (FELLER & DAVIDSON, 1990), (POIRRIER *et al.*, 1986).

Os primeiros esforços no sentido de modificar as soluções numéricas das equações de *Hartree-Fock* por expressões analíticas (LÖWDIN, 1953) utilizaram funções do tipo exponencial.

Uma função de base é a função resultante da combinação linear de funções linearmente independentes, que é utilizada para descrever orbitais atômicos ou moleculares. Os pesos das funções são determinados conforme discutido na seção 2.5. Dois tipos de funções de bases têm sido amplamente utilizadas, funções gaussianas e de Slater. Mas, a princípio, pode-se utilizar qualquer função de onda. Funções do tipo Exponencial, chamadas de funções de Slater, foram introduzidas

na década de 30 (SLATER, 1930), e são descritas pela Equação (2-34). Tais funções propiciam uma boa representação dos orbitais atômicos, porém, apresentam algumas desvantagens em sua utilização computacional. Essas desvantagens estão relacionadas com o problema da integral de vários centros (LECHT, 2006). Resumidamente, o problema da integral de vários centros refere-se ao cálculo da interação entre diversas funções de onda.

$$\chi_i = N r^{n-1} e^{-\varepsilon_i r} \quad (2-34)$$

As funções de Slater são semelhantes às funções orbitais do átomo de hidrogênio, sendo os polinômios de Laguerre substituídos por um único termo polinomial,  $r^{n-1}$ . Nesse, caso  $n$  refere-se ao número quântico principal (GOMES, 2001). Já  $N$  refere-se ao termo de normalização.

Em 1950, foram propostas em (LÖWDIN, 1953) o uso de funções gaussianas dadas pela Equação (2-35) como alternativas as funções de Slater para representar orbitais atômicos.

$$\chi_i = N x_A^k y_A^l z_A^m e^{-\alpha_i r^2} \quad (2-35)$$

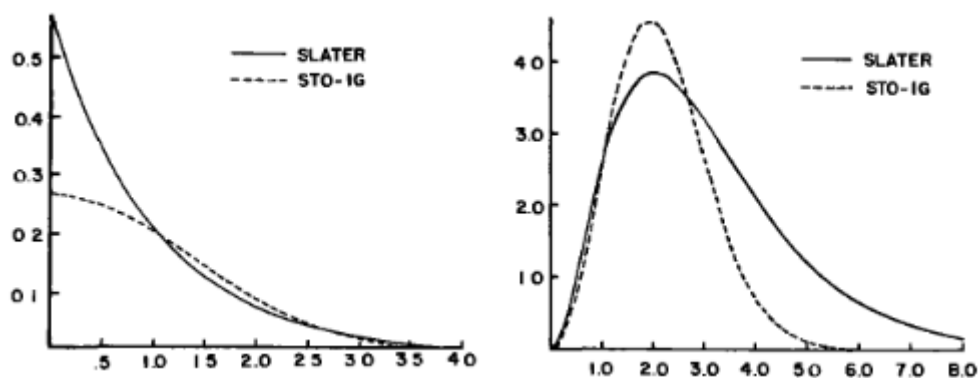
Essas funções são centradas em um núcleo  $A$  e possuem a parte polinomial composta por três coordenadas cartesianas. A operação  $k + l + m$  fornece o número quântico secundário do orbital ocupado, sendo também referido à simetria desse orbital ( $s, p, d, f.$ ),  $N$  representa o fator de normalização. Utilizando-se essas funções pode-se contornar o problema das integrais de vários centros (LECHT, 2006), uma vez que o produto de duas gaussianas é outra gaussiana.

As funções gaussianas são as mais utilizadas atualmente para aproximação de orbitais atômicos. Uma função gaussiana não fornece uma boa representação de um orbital atômico, mas um conjunto de funções gaussianas representa bem. Funções gaussianas se tornaram populares por reduzir cálculos necessários na implementação de métodos da Química Quântica.

Algumas funções de base gaussianas imitam os orbitais atômicos do tipo Slater. A função de base STO-3G, por exemplo, é uma função de base que utiliza três funções gaussianas para formar cada orbital do tipo Slater. Já a função STO-4G utiliza quatro funções gaussianas para formar um orbital do tipo Slater. Alguns autores consideram impróprio chamar as funções gaussianas de orbitais atômicos do tipo gaussiano (*Gaussian Type Orbitals* - GTO), já que elas não são realmente

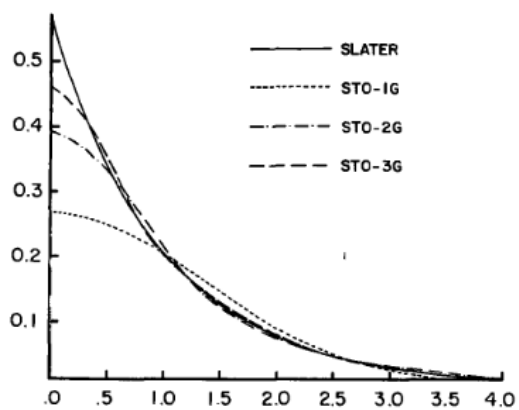
representações exatas de orbitais. Em literaturas mais recentes (LECHT, 2006), (SANTOS, 1992), são frequentemente chamadas de primitivas gaussianas. Essas são normalmente obtidas a partir de cálculos em átomos (ex. Hartree-Fock). Na Figura 2-3 são mostradas as duas melhores aproximações gaussianas para uma função do tipo Slater. Além disso, na Figura 2-4 é ilustrado como uma combinação linear de funções Gaussianas de até três termos aproxima uma função tipo Slater.

A utilização de funções gaussianas apresenta algumas desvantagens, pois elas não são soluções naturais do problema e sim aproximações. As principais diferenças das Gaussianas em relação às funções de Slater são: a queda brusca da função quando  $r$  aumenta, o que dificulta a análise da região de valência e de propriedades relacionadas, uma vez que a função de onda é mal descrita nessa região; a outra desvantagem, é relacionada a derivada da função, que não se anula quando  $r = 0$ , isto prejudica a avaliação de propriedades relacionadas a região nuclear (SANTOS, 1992).



**Figura 2-3** Melhor ajuste de funções Gaussianas a funções tipo Slater com diferentes parâmetros pelo critério de mínimos quadrados.





**Figura 2-4** Aproximação de um orbital tipo Slater por combinação linear de funções Gaussianas de até três termos.