

**DINÂMICA MOLECULAR
SEMI-QUÂNTICA COM APLICAÇÃO EM
MOLÉCULAS DIATÔMICAS
RODRIGO ALVES DIAS**

Julho de 2003

**DINÂMICA MOLECULAR SEMI-QUÂNTICA COM
APLICAÇÃO EM MOLÉCULAS DIATÔMICAS**

RODRIGO ALVES DIAS

Orientador: Prof. Bismarck Vaz da Costa

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de MESTRE EM FÍSICA.

Agosto de 2003

Aos meus pais Gilson e Letice.

Agradecimentos

Ao Bismarck, por sua dedicação e competência como orientador.

Aos meus irmãos Rômulo e Rogério(in memóiriam).

Á Priscila que em muito me ajudou nos momentos difíceis.

A todos os meus tios(as), primos(as) e parentes em geral.

Aos colegas do Grupo de simulação Flávio, Anderson e Marcela pela ajuda e paciência .

Aos funcionários do departamento de Física, pessoal das secretarias e bibliotecárias, em especial Marluce e Cristina.

Á todos os professores que ajudaram na minha formação na UFMG e UCB em especial ao Prof. Dr. Paulo Eduardo de Brito e Prof. Dr. Araken Verneck

Aos professores José Rachid Mohallen e Ricardo Vagner pela ajuda e disposição e ao professor Reinaldo pela disponibilização do programa GAMESS.

Aos irmãos Luiz Gustavo, Cabelo, Philippe, Braulio.

Às amigas Mariana, Madá, Julia.

Aos amigos Gabriel, Glauber, Daniel, Rômulo(UERÉ).

Ao pessoal da lama: Gordinho, Costela, Thiago e Ana Júlia, Lets , Pará, Schneider, Herildo, Breno, Álvaro, Humberto, Claudão, Indhira, Moisés, Rafael, Clarissa, Gabriela, Mancebo, Vinícius, Alex, Alexandre, Miquita e outros que eu porventura tenha esquecido.

Aos colegas da pós-graduação.

Ao CNPq, que financiou este trabalho.

Á CBF pelo Penta Campeonato de 2002.

Resumo

Neste trabalho fazemos uma descrição do chamado problema eletrônico dentro da aproximação adiabática (Born-Oppenheimer), onde é considerado que o movimento dos núcleos é muito mais lento que o movimento dos elétrons. Dentro desta aproximação, consideramos os núcleos estáticos sujeitos ao potencial eletrônico.

De posse das funções de onda nesta aproximação, calculamos o valor médio do Hamiltoniano original que nos fornece um Hamiltoniano efetivo clássico para os núcleos. Podemos, então, usar as equações de Hamilton para obter o movimento nuclear. Resolvemos numericamente estas equações para obter os modos normais de vibração de moléculas simples, e.g. moléculas diatômicas que, quando possível, são comparadas com experimentos.

Abstract

In this work we study the electronic problem in the adiabatic approximation (Born-Oppenheimer), in which one assumes that the motion of the nucleus much slower than that of the electrons. This approximation, we consider the static nucleus subject to a electronic potential.

With the wavefunctions in this approximation, we calculate the average value of original Hamiltonian, so obtaining a classical effective Hamiltonian for the nucleus. Then we used Hamilton's equations to obtain the nuclear motion. We resolve this equations numerically to obtain the normal vibrational modes of simple molecules, eg. diatomic molecules, and where possible, compare with experiments.

Introdução

Neste trabalho procuramos discutir um método de cálculos *ab initio*, para o cálculo da dinâmica nuclear dentro da aproximação adiabática. Deste modo procuramos determinar o comportamento dinâmico do núcleo.

Nosso trabalho consiste em escrever o operador hamiltoniano do problema molecular completo, descrito no capítulo 2, introduzir a aproximação de Born-Oppenheimer, e solucionar a parte eletrônica usando o método de Hartree-Fock (Descrito nos capítulos 3 e 4).

No capítulos 5 consideraremos o Operador Hamiltoniano como clássico, constituído da energia cinética nuclear e do campo de energia potencial médio produzido pelos elétrons sobre os núcleos. Tendo isto em mente solucionamos as equações de movimento de Hamilton para o movimento nuclear, dentro do campo elétrico médio produzido pelos elétrons e obtemos a evolução dos núcleos.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Introdução	v
1 Método Variacional para a Equação de Schrödinger Independente do Tempo	1
1.1 Cálculo Variacional	1
1.2 Solução do Problema de Autovalor Generalizado	5
2 Descrição do Problema Molecular	7
2.1 O Problema Eletrônico	7
2.2 Unidades Atômicas	8
2.3 A aproximação de Born-Oppenheimer	10
3 O Movimento Eletrônico Hartree-Fock	13
4 O Procedimento LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)	26
5 Solução Clássica do Problema Nuclear - Dinâmica	35
5.1 Integração Numérica	38
6 Resultados da Aplicação da Dinâmica em algumas moléculas simples	40

6.1	Conclusão	45
6.2	Apêndice A - Programa	47
6.3	Apêndice B - Figuras	48
6.3.1	CO	48
6.3.2	N2	50
6.3.3	O2	53

Capítulo 1

Método Variacional para a Equação de Schrödinger Independente do Tempo

Sistemas quânticos são governados pela equação de Schrödinger. Esta equação só pode ser resolvida exatamente em alguns poucos casos. Por esta razão, métodos aproximados de solução são sempre bem vindos. Neste trabalho vamos nos concentrar em um método aproximado denominado método variacional, que é particularmente simples e eficiente. Abaixo apresentamos noções básicas do método,[1][2][3].

1.1 Cálculo Variacional

A equação de Schrödinger dependente do tempo é escrita como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1.1)$$

Se pudermos escrever que $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\phi(t)$, a equação acima é separável em

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

$$i\hbar \frac{d\phi}{dt} = E\phi \quad (1.3)$$

Usando o método variacional procuramos obter uma solução para a equação (1.2).

No método variacional, as possíveis soluções da equação de Schrödinger estão restritas a um sub-espaço do espaço de Hilbert que são as funções de quadrado integrável, e procuramos encontrar as melhores soluções.

Inicialmente escrevemos a equação de Schrödinger estacionária como

$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ onde $|\psi\rangle$ é um autoestado de H , e portanto temos

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle$$

$$E(X') = \frac{\int dX \psi^*(X) H \psi(X)}{\int dX \psi^*(X) \psi(X)} = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1.4)$$

que é conhecido como o valor esperado da energia para um estado estacionário ψ (Note que nada foi especificado sobre a coordenada generalizada X - porém esta incluir as coordenadas espaciais e de spin de uma coleção de partículas.)

Os estados estacionários de um tal funcional energia, são obtidos impondo a condição de extremo às variações da energia E quando o estado é variado ligeiramente de $|\psi\rangle$ para $|\psi + \delta\psi\rangle$. Esperamos que este extremo seja um mínimo ($\delta E \equiv 0$). Podemos escrever a mudança δE na energia em primeira ordem de $\delta\psi$ como:

$$\delta E = \frac{\langle\psi + \delta\psi|H|\psi + \delta\psi\rangle}{\langle\psi + \delta\psi|\psi + \delta\psi\rangle} - \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1.5)$$

Expandindo $|\psi + \delta\psi\rangle = |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$ obtemos que

$$\langle\psi + \delta\psi|\psi + \delta\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\delta\psi\rangle$$

$$\langle\psi + \delta\psi|H|\psi + \delta\psi\rangle = \langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\delta\psi\rangle$$

Substituindo em (1.5) obtemos

$$\delta E = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\delta\psi\rangle} - \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (1.6)$$

Fatorando os termos comuns

$$\delta E = \frac{\langle\psi|H|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\psi\rangle + \langle\delta\psi|H|\delta\psi\rangle - \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} (\langle\psi|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\delta\psi\rangle)}{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\delta\psi|\delta\psi\rangle} = 0 \quad (1.7)$$

Considerando apenas termos de primeira ordem podemos desprezar $\langle \delta\psi|H|\delta\psi\rangle$ e $\langle \delta\psi|\delta\psi\rangle$, portanto

$$(\langle \delta\psi|H|\psi\rangle - E\langle \delta\psi|\psi\rangle) + (\langle \psi|H|\delta\psi\rangle - E\langle \psi|\delta\psi\rangle) = 0$$

levando-nos a

$$\langle \delta\psi|H|\psi\rangle = E\langle \delta\psi|\psi\rangle \quad \text{e} \quad \langle \psi|H|\delta\psi\rangle = E\langle \psi|\delta\psi\rangle$$

$$H\psi = E\psi \quad \quad \quad H^*\psi^* = E\psi^* \quad (1.8)$$

Estas equações nos dão os estados estacionários do funcional energia encontrados em um sub-espço do espaço de Hilbert. Vamos supor que a função de estado $|\psi\rangle$ seja decomposta em um sub-espço $\{\chi_p\}$, finito, com N elementos. Vamos supor inicialmente que os elementos da base são ortonormais $\langle \chi_p|\chi_p\rangle = 1$, $\langle \chi_p|\chi_q\rangle = 0$. Para um dado estado temos

$$|\psi\rangle = \sum_{p=1}^N C_p|\chi_p\rangle \quad (1.9)$$

O funcional energia é então representado por:

$$E = \frac{\langle \psi|H|\psi\rangle}{\langle \psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{p,q=1}^N C_p^* C_q \langle \chi_p|H|\chi_q\rangle}{\sum_{p,q=1}^N C_p^* C_q \delta_{pq}} = \frac{\sum_{p,q=1}^N C_p^* C_q H_{pq}}{\sum_{p,q=1}^N C_p^* C_q \delta_{pq}} \quad (1.10)$$

sendo que

$$H_{pq} = \langle \chi_p|H|\chi_q\rangle \quad (1.11)$$

são os elementos de matriz do operador H expandidos na base $|\chi_p\rangle$.

Os estados estacionários seguem da condição que a derivada deste funcional com respeito a C_p se anule:

$$\frac{\partial E}{\partial C_p} = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial C_p} \left[\sum_{p,q=1}^N C_p^* C_q E \delta_{pq} - \sum_{p,q=1}^N C_p^* C_q H_{pq} \right] = 0 \quad (1.12)$$

Obtemos então

$$\sum_{q=1}^N C_q E \delta_{pq} = \sum_{q=1}^N C_q H_{pq}$$

$$\sum_{q=1}^N (H_{pq} - E \delta_{pq}) C_q = 0 \quad \text{para} \quad p = 1, \dots, N \quad (1.13)$$

Esta equação é justamente uma equação de autovalor ordinária da forma:

$$\hat{H}\vec{C} = E\vec{C} \quad (1.14)$$

A equação (1.14) é a Equação de Schrödinger formulada para uma base ortonormal finita. Embora em princípio seja possível usar uma parametrização não-linear para a função de onda, parametrizações lineares são usadas na grande maioria dos casos por causa da simplicidade do método resultante.

O menor autovalor de (1.14) é sempre maior ou igual ao estado fundamental da energia da Eq.(1.8), pois o estado fundamental é o valor mínimo assumido pelo funcional energia no espaço de Hilbert completo. Se nós nos restringirmos a uma parte deste espaço, então o valor mínimo do funcional energia deve ser maior ou igual ao estado fundamental do espaço de Hilbert completo. Introduzindo mais funções de base no nosso conjunto, o sub-espaço torna-se maior, e conseqüentemente, o mínimo do funcional energia diminui.

O comportamento do espectro produzido pela solução de (1.14) com o aumento do conjunto de base é esquematizado na figura 1.1 abaixo:

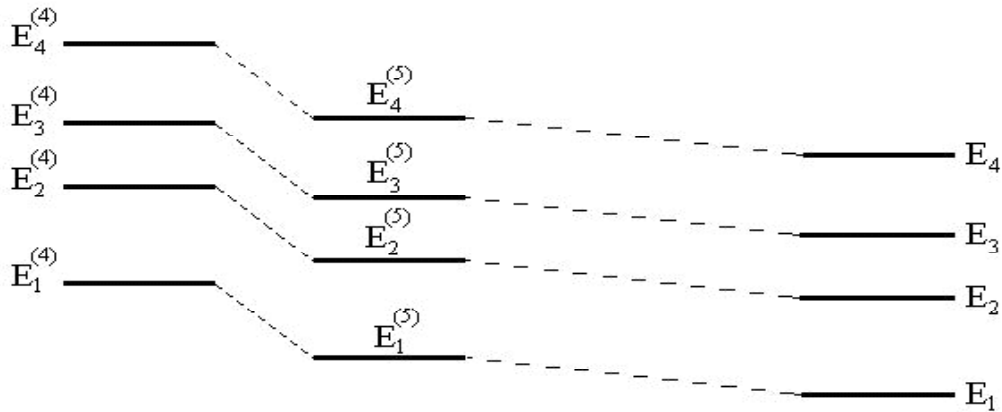


Figura 1.1: O comportamento do espectro da Eq.(1.14) com o aumento do tamanho do conjunto de base. O índice superior é o número de estados no conjunto de base, e o índice inferior rotula os níveis do espectro.

Discutiremos a seguir o caso em que as funções de base não são ortonormais, como é geralmente o caso em calculos práticos. Neste caso devemos reformular (1.14) tomando cuidado com o fato de que a matriz de "overlap" \vec{S} , onde os elementos de

matriz S_{pq} são definidos por:

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (1.15)$$

não é uma matriz unitária, levando a uma equação de autovalor generalizada:

$$\sum_{q=1}^N (H_{pq} - ES_{pq})C_q = 0 \quad \text{para} \quad p = 1, \dots, N \quad (1.16)$$

ou na notação de matriz :

$$\hat{H}\vec{C} = E\hat{S}\vec{C} \quad (1.17)$$

1.2 Solução do Problema de Autovalor Generalizado

É possível transformar a equação (1.17), para a forma de uma equação de autovalor ordinária fazendo uma transformação de base que digonaliza \hat{S} . Suponha que procuramos uma matriz \hat{V} que transforma \hat{S} em uma matriz identidade:

$$\hat{V}^\dagger \hat{S} \hat{V} = I \quad (1.18)$$

Então podemos escrever (1.17) da seguinte forma:

$$\hat{V}^\dagger \hat{H} \vec{C} = E \hat{V}^\dagger \hat{S} \vec{C} \quad (1.19)$$

Agora inserimos a identidade $\hat{V}\hat{V}^{-1} = I$ em (1.19) obtemos:

$$(\hat{V}^\dagger \hat{H} \hat{V})(\hat{V}^{-1} \vec{C}) = E(\hat{V}^\dagger \hat{S} \hat{V})(\hat{V}^{-1} \vec{C})$$

Utilizando a identidade (1.18) obtemos da equação acima que

$$\hat{H}' \vec{C}' = E \vec{C}' \quad (1.20)$$

Onde $\vec{C}' = \hat{V}^{-1} \vec{C}$ e $\hat{H}' = \hat{V}^\dagger \hat{H} \hat{V}$. A eq. (1.20) é uma equação de autovalor ordinária que pode ser resolvida para \vec{C}' e E, e então encontrar os autovetores \vec{C} do problema original com $\vec{C} = \hat{V} \vec{C}'$, como anteriormente.

O problema permanece o de encontrar uma matriz \hat{V} que torna \hat{S} para a forma unitária. Esta matriz pode ser encontrada se nós temos uma matriz unitária \hat{U} que diagonaliza \hat{S} :

$$\hat{U}^\dagger \hat{S} \hat{U} = \hat{s} \quad (1.21)$$

Com \hat{s} sendo a forma diagonal de \hat{S} . Como os autovalores de \hat{S} são positivos é possível definir a raiz quadrada da inversa de \hat{s} : sendo a matriz contendo a raiz quadrada inversa dos autovalores de \hat{S} na diagonal.

Escolhendo a matriz $\hat{V} = \hat{U} \hat{s}^{-1/2}$, temos:

$$\hat{V}^\dagger \hat{S} \hat{V} = \hat{s}^{-1/2} \hat{U}^\dagger \hat{S} \hat{U} \hat{s}^{-1/2} = \hat{s}^{-1/2} \hat{s} \hat{s}^{-1/2} = \hat{s}^0 = I \quad (1.22)$$

Portanto temos agora a solução completa do problema de autovalor generalizado.

Capítulo 2

Descrição do Problema Molecular

2.1 O Problema Eletrônico

Como já comentamos estamos interessados em encontrar as soluções aproximadas da Equação de Schrödinger independente do tempo não relativística [1][3][4].

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.1)$$

Onde H é o Operador Hamiltoniano para um sistema constituído de vários núcleos e vários elétrons descritos pelos vetores posição \vec{R}_A e \vec{r}_i respectivamente. Escrevendo agora explicitamente o operador hamiltoniano temos:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} + \sum_{A=1}^M \frac{P_A^2}{2M_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Um sistema de coordenadas moleculares é mostrado na figura 2.1 abaixo. Nesta equação m_e e M_A são as massas dos elétrons e dos núcleos respectivamente, Z_A é o número atômico dos núcleos $\vec{P}_i = -i\hbar\vec{\nabla}_i$ e $\vec{P}_A = -i\hbar\vec{\nabla}_A$. A distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo é $r_{iA} = |\vec{r}_{iA}| = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$; a distância entre o i -ésimo e o

j -ésimo elétron é $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, e a distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleo é $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

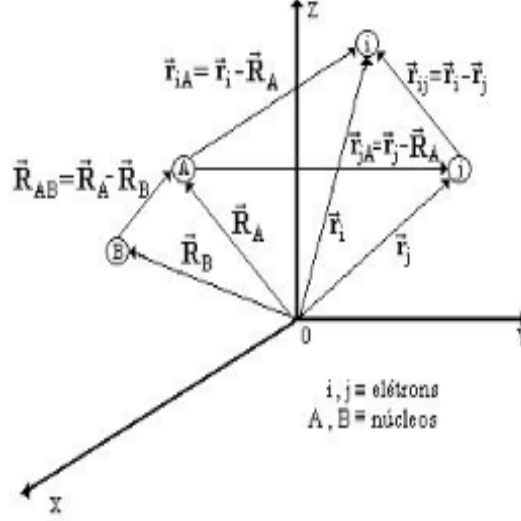


Figura 2.1: Um sistema de coordenadas moleculares onde i, j representam elétrons e A, B núcleos.

Agora podemos, portanto, escrever o hamiltoniano nesta nova notação como:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (2.3)$$

O primeiro termo da equação (2.3) é o operador para a energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador para a energia cinética dos núcleos; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto e o quinto representam a repulsão coulombiana entre elétrons e entre núcleos respectivamente.

2.2 Unidades Atômicas

As unidades usadas nesta dissertação são conhecidas como unidades atômicas. Veremos agora como estas unidades aparecem naturalmente da equação de Schrödinger (2.3) onde identificamos \hbar com a constante de Planck dividida por 2π e e é a carga do elétron:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \quad (2.4)$$

Fazendo uma mudança de variável da forma $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ obtemos:

$$H' = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i'^2}{2m_e \lambda^2} - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_A'^2}{2M_A \lambda^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \left[-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r'_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r'_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R'_{AB}} \right] \quad (2.5)$$

Da equação de autovalores temos que, $H\Phi = E\Phi \Rightarrow H'\Phi' = E\Phi'$ com isso obtemos:

$$H'\Phi' = \left(-\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A'^2}{2M_A \lambda^2} \right) \Phi' + \left[-\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2 \nabla_i'^2}{2m_e \lambda^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \left(-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r'_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r'_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R'_{AB}} \right) \right] \Phi' = E\Phi'$$

Fazendo:

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \epsilon_a \Rightarrow \begin{cases} \lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \\ \lambda^2 \epsilon_a = \frac{\hbar^2}{m_e} \end{cases}$$

e de posse destas relações obtemos:

$$\left[-\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A'^2}{2M_A \lambda^2 \epsilon_a} - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_i'^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r'_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r'_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R'_{AB}} \right] \Phi' = \frac{E}{\epsilon_a} \Phi' = E' \Phi'$$

E finalmente escreveremos o operador hamiltoniano em unidades atômicas como:

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A'^2}{2M_A^e} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i'^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r'_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r'_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R'_{AB}} \quad (2.6)$$

onde

$$E' = \frac{E}{\epsilon_a} ; \quad M_A^e = \frac{M_A}{m_e}.$$

A solução desta equação para o estado fundamental do átomo de hidrogênio leva a uma energia $E' = -0.5u.a = -0.5Hartrees$. A tabela 2.1 descreve os fatores de conversão Y entre unidades atômicas($u.a$) e unidades SI, sendo que o valor SI de qualquer quantidades Q é dada pelos valores em Q' por:

$$Q = YQ' \quad (2.7)$$

Tabela 2.1 Conversão de unidades atômicas para unidades SI.

Quantidades Física	Fator de conversão Y	Valor de Y (SI)
Comprimento	a_0	$5.2918 \times 10^{-11}m$
Massa	m_e	$9.1095 \times 10^{-31}kg$
Carga	e	$1.6022 \times 10^{-19}C$
Energia	ε_a	$4.3598 \times 10^{-18}J$
Momento Angular	\hbar	$1.0546 \times 10^{-34}Js$
Momento de Dipolo Elétrico	ea_0	$8.4784 \times 10^{-30}cm$
Polarização Elétrica	$e^2a_0^2\varepsilon_a^{-1}$	$1.6488 \times 10^{-41}C^2m^2J^{-1}$
Campo Elétrico	$\varepsilon_a e^{-1}a_0^{-1}$	$5.1423 \times 10^{-11}Vm^{-1}$
Função de Onda	$a_0^{-3/2}$	$2.5978 \times 10^{-15}m^{-3/2}$

Apartir de agora, usaremos unidades atômicas e o índice (') será omitido por simplicidade de notação .

2.3 A aproximação de Born-Oppenheimer

Importantes aproximações devem ser feitas no Operador Hamiltoniano (2.6), pois para um número relativamente pequeno de núcleos e elétrons não conseguimos resolver esta equação , mesmo com a aproximação da seção anterior. O primeiro passo consiste em separar os graus de liberdade dos núcleo daqueles dos elétrons. Esta aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Abaixo faremos uma discussão da aproximação .

Sabemos que os núcleos dos átomos são muito mais pesados que os elétrons (a massa de um pròton ou neutron é cerca de 1836.15 vezes maior que a massa do elétron), logo, dentro de uma esstutura estes se movem mais lentamente que os elétrons. Portanto, uma boa aproximação é considerar os elétrons movendo-se no campo dos núcleos fixos. Com esta aproximação a energia cinética dos núcleos na Eq.(2.6) pode ser negligenciada e o termo de repulsão entre os núcleos pode ser

considerado como sendo constante.

O hamiltoniano resultante (hamiltoniano eletrônico) descreve o movimento de N elétrons no campo de M cargas pontuais.

$$H_{elet} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

A solução para a equação de Schrödinger envolvendo a Hamiltoniana eletrônica,

$$H_{elet} \Phi_{elet} = E_{elet} \Phi_{elet} \quad (2.9)$$

é a função de onda, $\Phi_{elet} = \Phi_{elet}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})$ (2.10)

que descreve o movimento dos elétrons e depende *explicitamente* das coordenadas eletrônicas e *parametricamente* das coordenadas nucleares, assim, a energia eletrônica é

$$E_{elet} = E_{elet}(\{\vec{R}_A\}) \quad (2.11)$$

Pela dependência paramétrica vemos que para diferentes posições dos núcleos Φ_{elet} será uma diferente função dessas coordenadas. As coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em Φ_{elet} . A energia total para uma configuração fixa dos núcleos deve também incluir um termo de repulsão nuclear,

$$E_{Tot} = E_{elet} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.12)$$

As Equações (2.8) a (2.12) constituem o problema eletrônico.

Para descrevermos o movimento nuclear reescrevemos o hamiltoniano completo:

$$H_{nucl} = \sum_{A=1}^M \frac{\vec{P}_A^2}{2M_A^e} + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

$$H_{nucl} = \sum_{A=1}^M \frac{\vec{P}_A^2}{2M_A^e} + E_{elet}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

$$H_{nucl} = \sum_{A=1}^M \frac{\vec{P}_A^2}{2M_A^e} + E_{Tot}(\{\vec{R}_A\}) \quad (2.13)$$

A energia total $E_{Tot}(\{\vec{R}_A\})$ fornece um potencial para o movimento nuclear. Esta função define uma superfície de energia potencial como mostrada esquematicamente na Fig. (2.2). Vamos supor em nossos cálculos que os núcleos movem-se em uma superfície de energia potencial obtida pela solução do problema eletrônico.

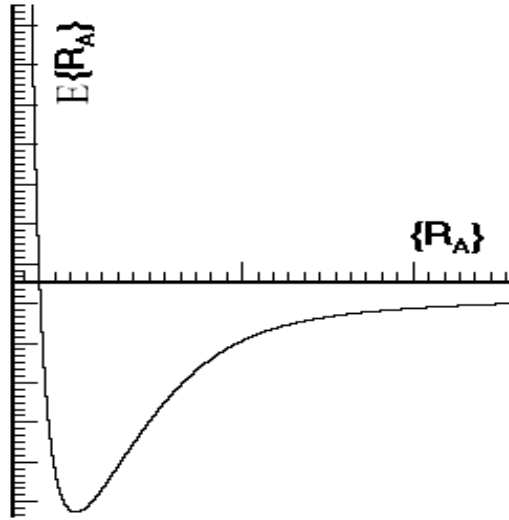


Figura 2.2: Ilustração esquemática de uma superfície de potencial.

Este será o ponto de partida para nossa descrição da dinâmica dos núcleos, que será descrita no capítulo 5.

Capítulo 3

O Movimento Eletrônico

Hartree-Fock

Com base na aproximação de Born-Oppenheimer escrevemos a equação de Schrödinger eletrônica, [8] [9] [10] [21]

$$H_{elet}\Psi_{elet} = \left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_{elet} = E_{elet}(\{\vec{R}_A\}) \Psi_{elet}(\{\vec{r}, \vec{R}_A\}), \quad (3.1)$$

da qual não sabemos obter as soluções exatas, devido às muitas interações eletrônicas.

Recorremos então a uma solução aproximada para este sistema de muitos elétrons. Assumimos que cada elétron é descrito por uma função de onda (de um elétron) e esta se estende por toda molécula; esta função é usualmente chamada de orbital molecular (O.M) denotado por φ_i^μ ,

$$\varphi_i^\mu = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \quad (3.2)$$

onde μ designa um certo elétron com coordenadas x^μ, y^μ, z^μ e o índice i designa os vários orbitais moleculares.

Em adição às coordenadas espaciais a função de onda de um elétron contém também as coordenadas de spin do referido elétron. A função assim construída é então chamada de spin-orbital molecular que denotaremos por ψ_k^μ ,

$$\psi_k^\mu = \varphi_k(x^\mu, y^\mu, z^\mu)\eta(S^\mu) \quad (3.3)$$

onde $\eta(S^\mu) = \begin{cases} \alpha^\mu \uparrow \\ \beta^\mu \downarrow \end{cases}$, e o índice k designa os diferentes spins orbitais moleculares.

A função de onda eletrônica total para uma molécula com n elétrons é então construída como um produto anti-simétrico dos spins orbitais moleculares (S.O.M) de forma a satisfazer o princípio de Exclusão de Pauli que é assegurado por um determinante de Slater:

$$\phi(1, 2, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

Em resumo, substituímos nosso problema original que consistia em determinar uma função de N elétrons, pelo problema de determinar N funções de um elétron.

Uma propriedade importante desta função de onda é que todos os S.O.M. devem ser linearmente independentes (l.i.), pois caso contrário o determinante seria identicamente nulo, ou seja, não podemos ter dois S.O.M. iguais.

É conveniente escrevermos os S.O.M.'s na forma de um vetor linha.

$$\Psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_N,) \quad (3.5)$$

Se submetermos os S.O.M.'s a uma transformação linear, o novo conjunto que denotaremos por $\{\psi'\}$ será dado por

$$\Psi'_k = \sum_{\lambda} \Psi_{\lambda} A_{\lambda k} \quad (3.6)$$

ou sob a forma de matriz, $\Psi' = \Psi A$, onde \mathbf{A} é uma matriz $N \times N$ não singular, o

determinante de Slater formado pelo $\{\psi'_i\}$ de funções dado por ϕ' será

$$\phi' = \phi \det(A) \quad (3.7)$$

Desde que assumimos os S.O.M.'s $\{\psi_i\}$ como sendo l.i., podemos sempre escolher uma matriz de transformação \mathbf{A} tal que os $\{\varphi\}$ formem um conjunto ortogonal. Podemos então assumir que,

$$\int \psi_i^* \psi_k d\tau = \delta_{ij} \quad (3.8)$$

onde $d\tau$ é um elemento de volume que inclui o spin.

Segue-se que num dado determinante de Slater os S.O.M. são determinados, a menos de uma transformação unitária entre eles, isto porque a ortogonalidade dos S.O.M. é preservada se e somente se a transformação é unitária. Logo a modificação ocorrida no determinante de Slater devido a uma transformação unitária nos S.O.M., dada pela eq. (3.7), reduz-se a uma multiplicação por um fator de fase, uma vez que o determinante de uma matriz unitária é um número de modulo 1. Quando formos minimizar a energia faremos uso da liberdade de escolha dos S.O.M..

Impondo que a função de onda da eq. (3.4) seja normalizada $\langle \phi | \phi \rangle = 1$, calculamos o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico para esta função de onda

$$\langle \phi | H_{elet} | \phi \rangle \quad (3.9)$$

onde,

$$H_{elet} = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.10)$$

No segundo somatório, $\sum'_{i,j}$ a linha indica que o termo $i = j$ deve ser excluído. Temos portanto que

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.11)$$

onde Z_A é o número atômico do átomo A. Fazendo $g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$ podemos reescrever (3.9) como:

$$\langle \phi | H_{elet} | \phi \rangle = \langle \phi | \sum_i h(i) | \phi \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi | \sum'_{i,j} g(i, j) | \phi \rangle \quad (3.12)$$

agora para calcular cada termo escreveremos por simplicidade:

$$(i) = \langle \phi | \sum_i h(i) | \phi \rangle$$

$$(ii) = \frac{1}{2} \langle \phi | \sum_{i,j} 'g(i, j) | \phi \rangle.$$

Vamos inicialmente calcular a integral (i). A função de onda ϕ pode ser reescrita como,

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = M \sum_{\alpha, \beta, \dots, \eta=1}^N \varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \eta} \psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) \dots \psi_\eta(x_N) \quad (3.13)$$

onde $M = \frac{1}{\sqrt{N!}}$ e o índice de Levi-Civita, $\varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \eta}$ é definido da seguinte forma:

$$\varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \eta} = \begin{cases} 0, & \text{se houver índice repetidos;} \\ +1, & \text{se os índices estiverem na ordem natural ou permutação cíclica;} \\ -1, & \text{se os índices não estiverem na ordem cíclica.} \end{cases}$$

Então temos, $(i) = \langle \phi | \sum_i h(i) | \phi \rangle =$

$$= \frac{N!}{N!} \left\langle \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \left| \sum_i h(i) \right| \sum_{\alpha, \beta, \dots, \eta=1}^N \varepsilon_{\alpha, \beta, \dots, \eta} \psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) \dots \psi_\eta(x_N) \right\rangle$$

$$(i) = \sum_i \sum_{\alpha \beta \dots \eta} \varepsilon_{\alpha \beta \dots \eta} \langle \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) | h(i) | \psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) \dots \psi_\eta(x_1) \dots \psi_\eta(x_N) \rangle$$

Sabemos portanto que o operador $h(i)$ atua somente sobre o spin-orbital que tem como argumento as variáveis do elétron i , ou seja $\psi_\gamma(x_i)$, e não atua sobre os demais, assim obtemos,

$$(i) = \sum_i \sum_{\alpha \beta \dots \eta} \varepsilon_{\alpha \beta \dots \eta} \langle \psi_1(x_1) | \psi_\alpha(x_1) \rangle \langle \psi_2(x_2) | \psi_\beta(x_2) \rangle \dots$$

$$\langle \psi_i(x_i) | h(i) | \psi_\gamma(x_i) \rangle \dots \langle \psi_N(x_N) | \psi_\eta(x_N) \rangle =$$

$$= \sum_i \sum_{\alpha \beta \dots \eta} \varepsilon_{\alpha \beta \dots \eta} \delta_{1\alpha} \delta_{2\beta} \dots \langle \psi_i(x_i) | h(i) | \psi_\gamma(x_i) \rangle \dots \delta_{N\eta}$$

$$(i) = \sum_i \sum_{\gamma} \varepsilon_{12 \dots \gamma \dots N} \langle \psi_i(x_i) | h(i) | \psi_\gamma(x_i) \rangle$$

O único valor para γ que não anulará o símbolo de Levi-Civita é $\gamma = i$ e neste caso o índice $\varepsilon_{12 \dots i \dots N} = 1$ e conseqüentemente:

$$(i) = \langle \phi | \sum_i h(i) | \phi \rangle = \sum_i \langle \psi_i(x_i) | h(i) | \psi_i(x_i) \rangle = \sum_i \langle \psi_i | h(i) | \psi_i \rangle \quad (3.14)$$

Agora vamos calcular: $(ii) = \frac{1}{2} \langle \phi | \sum_{i,j} 'g(i,j) | \phi \rangle =$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \frac{N!}{N!} \left\langle \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \left| \sum_{i,j} 'g(i,j) \right| \sum_{\alpha,\beta,\dots,\eta=1}^N \varepsilon_{\alpha,\beta,\dots,\eta} \psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) \dots \psi_\eta(x_N) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} ' \sum_{\alpha,\beta,\dots,\eta} \varepsilon_{\alpha,\beta,\dots,\eta} \delta_{1\alpha} \delta_{2\beta} \dots \langle \psi_i(x_i) \psi_j(x_j) | g(i,j) | \psi_\gamma(x_i) \psi_\sigma(x_j) \rangle \dots \delta_{N\eta} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} ' \sum_{\gamma,\sigma} \varepsilon_{12\dots\gamma\dots\sigma\dots N} \langle \psi_i(x_i) \psi_j(x_j) | g(i,j) | \psi_\gamma(x_i) \psi_\sigma(x_j) \rangle \end{aligned}$$

Analisaremos agora as possibilidades para γ e σ , os únicos índices ainda não utilizados são i e j , logo poderemos escolher $\gamma = i$ e $\sigma = j$ ou $\gamma = j$ e $\sigma = i$. Na primeira escolha $\varepsilon_{12\dots i\dots j\dots N} = 1$ enquanto que na segunda escolha $\varepsilon_{12\dots j\dots i\dots N} = -1$. O resultado da integral será então:

$$\begin{aligned} (ii) &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} ' \{ \langle \psi_i(x_i) \psi_j(x_j) | g(i,j) | \psi_i(x_i) \psi_j(x_j) \rangle - \langle \psi_i(x_i) \psi_j(x_j) | g(i,j) | \psi_j(x_i) \psi_i(x_j) \rangle \} \\ (ii) &= \frac{1}{2} \langle \phi | \sum_{i,j} ' g(i,j) | \phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \} \quad (3.15) \end{aligned}$$

Agora substituindo (3.14) e (3.15) em (3.12) obtemos:

$$\langle \phi | H_{elet} | \phi \rangle = \sum_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \} \quad (3.16)$$

Aqui já não é necessário o uso de Σ' para a segunda soma pois o termo $i = j$ dá uma contribuição nula. A primeira integral no segundo somatório é chamada de integral de Coulomb e a segunda, integral de troca.

Tendo em mente a equação (3.16) vamos considerar um caso particular de um

sistema com estrutura de ”**camada fechada**” (Closed-Shell System). Um sistema deste tipo será razoavelmente bem descrito por um determinante de Slater. Neste sistema, todo o O.M. será ocupado por dois elétrons; ou seja, um elétron com spin $\alpha(\uparrow)$ e outro com spin $\beta(\downarrow)$.

A maioria das moléculas no seu estado fundamental apresenta uma estrutura de camada fechada e a função de onda é dada por um determinante de Slater com todo o O.M. ocupado por dois elétrons, assim teremos uma boa aproximação à função de onda exata.

Para uma estrutura de camada fechada os S.O.M são dados por

$$\psi_{2i-1} = \varphi_i\alpha \quad ; \quad \psi_{2i} = \varphi_i\beta \quad (3.17)$$

Isto é, o O.M. φ_i aparece com o spin α no S.O.M. ψ_{2i-1} e com spin β no S.O.M. ψ_{2i} . Logo o O.M. φ_i é duplamente ocupado; o mesmo deve ocorrer com todos os O.M. utilizados.

Tendo que o O.M. será duplamente ocupado, a molécula deverá ter um número par de elétrons, por exemplo $2n$ elétrons, e deveremos ter n O.M. para descrevê-la.

Escrevemos agora a equação (3.16) para um sistema de camada fechada, analisando cada termo separadamente. Em primeiro lugar o termo que envolve a integração sobre as coordenadas de um único elétron.

$$\sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle$$

Como todo O.M. é ocupado, o conjunto de S.O.M. será então formado por pares de funções do tipo

$$\begin{aligned} \psi_1 = \varphi_1\alpha & \quad e \quad \psi_2 = \varphi_1\beta \\ \psi_3 = \varphi_1\alpha & \quad e \quad \psi_4 = \varphi_1\beta \\ & \quad \vdots \end{aligned}$$

Para os dois primeiros termos de soma acima:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | h | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | h | \psi_2 \rangle &= \langle \varphi_1(1)\alpha(1) | h | \varphi_1(1)\alpha(1) \rangle + \langle \varphi_1(2)\beta(2) | h | \varphi_1(2)\beta(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_1(1) | h | \varphi_1(1) \rangle \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle + \langle \varphi_1(2) | h | \varphi_1(2) \rangle \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle \end{aligned}$$

Como h só atua sobre as coordenadas espaciais e não sobre as coordenadas de spin e o comportamento de $\langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle = \delta_{\alpha\alpha} = \mathbf{1}$ e $\langle \beta(2)|\beta(2)\rangle = \delta_{\beta\beta} = \mathbf{1}$ é do tipo função delta, teremos então

$$\langle \psi_1|h|\psi_1\rangle + \langle \psi_2|h|\psi_2\rangle = \langle \varphi_1(1)|h|\varphi_1(1)\rangle + \langle \varphi_1(2)|h|\varphi_1(2)\rangle = 2\langle \varphi_1|h|\varphi_1\rangle \quad (3.18)$$

Podemos estender o resultado aos S.O.M. ψ_3 e ψ_4 e assim por diante, generalizando

$$\sum_{i=1}^{2n} \langle \psi_i|h|\psi_i\rangle = 2 \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i|h|\varphi_i\rangle \quad (3.19)$$

Observe que houve uma mudança de $2n$ para n no somatório.

Analisando a integral de Coulomb, envolvendo dois elétrons, concluímos que

$$\begin{aligned} & \langle \psi_1\psi_1|g|\psi_1\psi_1\rangle + \langle \psi_1\psi_2|g|\psi_1\psi_2\rangle + \langle \psi_2\psi_1|g|\psi_2\psi_1\rangle + \langle \psi_2\psi_2|g|\psi_2\psi_2\rangle = \\ & = \langle \varphi_1\alpha\varphi_1\alpha|g|\varphi_1\alpha\varphi_1\alpha\rangle + \langle \varphi_1\alpha\varphi_1\beta|g|\varphi_1\alpha\varphi_1\beta\rangle + \\ & \langle \varphi_1\beta\varphi_1\alpha|g|\varphi_1\beta\varphi_1\alpha\rangle + \langle \varphi_1\beta\varphi_1\beta|g|\varphi_1\beta\varphi_1\beta\rangle = \\ & = \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle + \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle \langle \beta|\beta\rangle + \\ & \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \beta|\beta\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle + \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \beta|\beta\rangle \langle \beta|\beta\rangle = 4\langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \end{aligned}$$

Generalizando,

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{2n} \langle \psi_i\psi_j|g|\psi_i\psi_j\rangle = 2 \sum_{i,j}^n \langle \varphi_i\varphi_j|g|\varphi_i\varphi_j\rangle \quad (3.20)$$

A segunda integral no segundo somatório em (3.16), a de troca, fornecerá um resultado um pouco diferente devido ao fato da ordem dos índices estarem trocados.

$$\begin{aligned} & \langle \psi_1\psi_1|g|\psi_1\psi_1\rangle + \langle \psi_1\psi_2|g|\psi_2\psi_1\rangle + \langle \psi_2\psi_1|g|\psi_1\psi_2\rangle + \langle \psi_2\psi_2|g|\psi_2\psi_2\rangle = \\ & = \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle + \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \alpha|\beta\rangle \langle \beta|\alpha\rangle + \\ & \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \beta|\alpha\rangle \langle \alpha|\beta\rangle + \langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \langle \beta|\beta\rangle \langle \beta|\beta\rangle = 2\langle \varphi_1\varphi_1|g|\varphi_1\varphi_1\rangle \end{aligned}$$

Neste caso o fator multiplicativo é 2 e não 4 como no caso anterior, generalizando

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{2n} \langle \psi_i\psi_j|g|\psi_j\psi_i\rangle = \sum_{i,j}^n \langle \varphi_i\varphi_j|g|\varphi_j\varphi_i\rangle \quad (3.21)$$

Agora podemos reescrever (3.9) como,

$$\langle \phi | H_{elet} | \phi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^n \left[2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (3.22)$$

A equação (3.22) é a expressão para a energia que será minimizada em relação aos orbitais $\{\varphi_i\}$. Vamos reescrevê-la sob a forma

$$\langle \phi | H_{elet} | \phi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.23)$$

onde

$$h_i = h_i^* = h(i) = \int \varphi_i^* h \varphi_i d\nu \quad (3.24)$$

$$J_{ij} = J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^* = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\nu^\mu d\nu^\nu \quad (3.25)$$

$$K_{ij} = K_{ji} = K_{ij}^* = K_{ji}^* = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\mu) \varphi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\nu^\mu d\nu^\nu \quad (3.26)$$

Definimos também o operador de Coulomb J_i e o de troca K_i da seguinte forma

$$J_i(\mu) \varphi_j(\mu) = \left[\int \frac{\varphi_i^*(\nu) \varphi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\nu^\nu \right] \varphi_j(\mu) \quad (3.27)$$

$$K_i(\mu) \varphi_j(\mu) = \left[\int \frac{\varphi_i^*(\nu) \varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\nu^\nu \right] \varphi_i(\mu) \quad (3.28)$$

Os operadores são lineares e hermitianos, o operador J_i é a energia potencial devido a uma carga eletrônica distribuída no espaço com densidade $|\varphi_i|^2$; K_i no entanto não tem análogo clássico. Então, podemos expressar as integrais de Coulomb e de Troca como,

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\mu) J_j(\mu) \varphi_i(\mu) d\nu^\mu = \int \varphi_j^*(\mu) J_i(\mu) \varphi_j(\mu) d\nu^\mu \quad (3.29)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\mu) K_j(\mu) \varphi_i(\mu) d\nu^\mu = \int \varphi_j^*(\mu) K_i(\mu) \varphi_j(\mu) d\nu^\mu \quad (3.30)$$

Devemos agora encontrar os melhores $\{\varphi_i\}$, minimizando a equação

$$E = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.31)$$

Se cada orbital φ_i for submetido a uma variação $\varphi_i \rightarrow \varphi_i + \delta\varphi_i$ a variação na energia será:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{i,j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \quad (3.32)$$

Vamos considerar apenas variações em primeira ordem na energia,

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) h \varphi_i d\nu + \sum_{i,j} \left[\int (\delta\varphi_i^*) (2J_j - K_j) \varphi_i d\nu + \int (\delta\varphi_j^*) (2J_i - K_i) \varphi_j d\nu \right] + \\ & 2 \sum_i \int \varphi_i^* h (\delta\varphi_i) d\nu + \sum_{i,j} \left[\int \varphi_i^* (2J_j - K_j) (\delta\varphi_i) d\nu + \int \varphi_j^* (2J_i - K_i) (\delta\varphi_j) d\nu \right] \end{aligned}$$

Após a soma sobre i e j as duas expressões entre chaves forneceram o mesmo resultado. Fazendo uso da hermiticidade de h , J_i e K_i podemos escrever

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \left\{ h + \sum_j (2J_j - K_j) \right\} \varphi_i d\nu + \\ & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \left\{ h^* + \sum_j (2J_j^* - K_j^*) \right\} \varphi_i^* d\nu \end{aligned} \quad (3.33)$$

Neste ponto devemos impor que a variação de $\delta\varphi_i$ sobre os orbitais seja tal que os novos orbitais (obtidos após a variação) permaneçam ortogonais.

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\nu = \delta_{ij}$$

$$\int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\nu + \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* d\nu = 0 \quad (3.34)$$

A condição, necessária mas não suficiente, para que E seja mínimo, fornece $\delta E = 0$ para qualquer escolha dos $\delta\varphi_i$'s obedecendo as restrições (3.34). A técnica matemática padrão utilizada para resolver o problema é chamada método dos multiplicadores de Lagrange. Este método consiste em multiplicar cada uma das eq. (3.34)

por um fator, a ser determinado posteriormente, chamado multiplicador de Lagrange, e adiciona-se todas estas equações a δE , para dar, digamos $\delta E'$. Logo o problema de encontrar as condições para $\delta E = 0$ para qualquer escolha dos $\delta\varphi_i$'s, compatível com (3.34), agora torna-se o problema de encontrar as condições para $\delta E' = 0$ para qualquer escolha dos $\delta\varphi_i$'s, sem restrições, e ao mesmo tempo obter os valores dos multiplicadores de Lagrange. Multiplicando (3.34) por $-2\varepsilon_{ji}$ (multiplicadores de Lagrange) e somando as equações resultantes temos:

$$-2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\nu - 2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* d\nu = 0$$

Reescrevendo esta equação na forma

$$-2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\nu - 2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i) \varphi_j^* d\nu = 0 \quad (3.35)$$

Adicionando (3.35) a (3.33) obtemos

$$\begin{aligned} \delta E' = 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \left\{ \left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \varphi_i - \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \right\} d\nu + \\ 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \left\{ \left[h^* + \sum_j (2J_j^* - K_j^*) \right] \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \varepsilon_{ij} \right\} d\nu \end{aligned} \quad (3.36)$$

As condições para $\delta E' = 0$ são agora dadas por

$$\left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \varphi_i = \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \quad (3.37)$$

$$\left[h^* + \sum_j (2J_j^* - K_j^*) \right] \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \varepsilon_{ij} \quad (3.38)$$

Tomando o complexo conjugado de (3.38) e subtraindo de (3.37), temos

$$\sum_j \varphi_j (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ij}^*) = 0$$

Como o conjunto de funções φ_i são linearmente independentes tem-se que,

$$\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^* \quad (3.39)$$

ou seja, a matriz formada pelos multiplicadores de Lagrange é hermitiana.

Definimos o operador de integração eletrônica total G e o operador hamiltoniano de Hartree-Fock F por

$$G = \sum_j (2J_j - K_j), \quad (3.40)$$

e

$$F = h + G. \quad (3.41)$$

As equações que os φ_i 's devem satisfazer, equações (3.37) e (3.38), podem ser reescritas na forma

$$F\varphi_i = \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji}, \quad (3.42)$$

ou, na notação matricial,

$$F\Phi = \Phi\varepsilon. \quad (3.43)$$

Vamos agora submeter o conjunto de O.M. Φ a uma transformação unitária. Esta preserva a ortonormalidade dos orbitais e não altera o determinante de Slater, dando um novo conjunto Φ' de orbitais:

$$\Phi' = \Phi U \quad (3.44)$$

$$U^\dagger U = U U^\dagger = I \quad (3.45)$$

onde I é a matriz unitária.

Multiplicando (3.43) á direita por U e usando a relação (3.45) teremos

$$F(\Phi U) = \Phi(U U^\dagger)\varepsilon U$$

$$F\Phi' = \Phi' U^\dagger \varepsilon U$$

Definindo a matriz transformada $\varepsilon' = U^\dagger \varepsilon U$ teremos

$$F\Phi' = \Phi' \varepsilon' \quad (3.46)$$

Notamos que na eq. (3.46) a matriz F aparece sem "linha" o que significa que os elementos desta matriz foram calculados com a base original $\{\varphi_i\}$. Como relacionar estes a aqueles na base $\{\varphi'_i\}$. Os orbitais φ'_i vão aparecer sempre em par da forma,

$$\sum_i \varphi_i'^{* \mu} \varphi_i'^{\nu} \quad (3.47)$$

Se usarmos (3.44) podemos reescrever a soma acima em termos dos orbitais originais.

$$\begin{aligned} \sum_i \varphi_i'^{* \mu} \varphi_i'^{\nu} &= \sum_j \sum_k \varphi_j'^{* \mu} \varphi_k'^{\nu} \sum_i U_{ji}^* U_{ki} \\ &= \sum_{j,k} \varphi_j'^{* \mu} \varphi_k'^{\nu} \delta_{jk} = \sum_j \varphi_j'^{* \mu} \varphi_j'^{\nu}, \end{aligned}$$

então desta igualdade vemos que

$$\sum_i J'_i = \sum_i J_i \quad e \quad \sum_i K'_i = \sum_i K_i, \quad (3.48)$$

consequentemente

$$G' = G \quad e \quad F' = F. \quad (3.49)$$

Podemos então reescrever (3.43) como

$$F' \Phi' = \Phi' \varepsilon'. \quad (3.50)$$

Isto significa que as equações satisfeitas pelos melhores φ'_i 's tem exatamente a mesma forma da equação satisfeita pelos melhores φ_i 's.

Isto já era esperado pois a menos de um fator de fase, os dois conjuntos do O.M. dão origem ao mesmo determinante de Slater.

Uma vez que a matriz ε é hermitiana existe uma matriz unitária U tal que

$\varepsilon' = U^\dagger \varepsilon U$ é uma matriz diagonal.

Podemos desta forma assumir sem perda de generalidade que os melhores O.M. satisfazem as equações

$$F\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (3.51)$$

O conjunto de equações , uma para cada O.M., que asseguram o melhor determinante de Slater são todas autofunções do mesmo operador hermitiano F , que por sua vez é definido em termos destes O.M. Este conjunto de equações é conhecida como equações de Fock.

A equação (3.51) é um problema de autovalor para o operador hermitiano F .

Algumas propriedades de um operador hermitiano importantes para nós são:

- seus autovalores são reais;
- autofunções pertencentes a diferentes autovalores são ortogonais.

Os n autovalores mais baixos de F , os E_i , e as correspondentes autofunções φ_i fornecerão uma descrição do estado fundamental do sistema. As demais serão apropriadas para descrição de estados excitados.

O procedimento geral utilizado para resolver as equações (3.51) é o seguinte:

Assume-se um conjunto inicial dos φ_i 's. Guiado pela minimização da energia dado pela equação (3.51) um novo conjunto dos φ_i 's é encontrado e o procedimento é repetido até que os φ_i 's utilizados no início do processo e aqueles obtidos da resolução das equações de Fock concordem dentro de uma margem de erro.

Capítulo 4

O Procedimento LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Para átomos o problema de se resolver as equações de Fock é bastante simplificado devido a simetria esférica. No caso de moléculas, o problema torna-se mais complexo pois não tem-se a simetria anterior. Neste caso, os cálculos de estrutura eletrônica são baseados na aproximação em que os orbitais moleculares são escritos como combinações lineares de orbitais atômicos, [6] isto é,

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m \chi_{\mu} C_{\mu i} \quad (4.1)$$

onde os χ_{μ} 's representam os orbitais atômicos escolhidos e os $C_{\mu i}$'s representam os coeficientes da expansão do orbital molecular φ_i . Os orbitais atômicos podem ser ortogonais em casos particulares

$$\int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\nu = 1, \quad (4.2)$$

mas no caso geral não serão ortogonais, isto é,

$$\int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\nu = S_{\mu\nu}. \quad (4.3)$$

Os elementos $S_{\mu\nu}$ formam uma matriz chamada matriz de superposição ("overlap").

Usando a linguagem matricial

$$\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n)$$

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix}$$

de modo que reescreveremos (4.1) sob a forma:

$$\varphi_i = \chi C_i \tag{4.4}$$

e também

$$\Phi = \chi C. \tag{4.5}$$

Se utilizarmos a equação (4.4), estaremos nos referindo ao caso de um único O.M. φ_i , enquanto que se utilizarmos a equação (4.5) estaremos envolvido o conjunto de todos os O.M. O primeiro índice em $C_{\mu i}$ designa o O.A., enquanto μ , o segundo índice, designa o O.M. i . Para evitar confusão usaremos a convenção :

i, j, k, l, \dots designam O.M.

$\mu, \nu, \lambda, \tau, \dots$ designam O.A.

Notemos que o número total de O.M. é n enquanto que o número total de O.A. é m . Como temos que contruir n O.M. linearmente independentes de m O.A., devemos então ter $m \geq n$.

Temos agora que determinar os melhores O.M. para um dado conjunto de O.A. prè-definidos. Isto é, devemos encontrar os coeficientes $C_{\mu i}$ em (4.1) de forma que a energia alcance um mínimo que esperamos ser absoluto.

Definiremos para todo operador de um elétron, M , os correspondentes elementos de matriz $M_{\mu i}$ calculados com o conjunto de O.A. $\{\chi\}$ e a matriz M que é formada

por estes elementos

$$M_{\mu i} = \int \chi_{\mu}^* M \chi_{\nu} d\nu \quad e$$

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1n} \\ M_{21} & M_{22} & \cdots & M_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ M_{m1} & M_{m2} & \cdots & M_{mn} \end{bmatrix}$$

Se o operador M é hermitiano é fácil mostrar que a matriz M é também hermitiana, isto é, $M_{pq}^* = M_{pq}$ ou $M^* = M$. Correspondentemente para os operadores (hermitianos) H, J_i, K_i, G e F nós teremos matrizes hermitianas H, J_i, K_i, G e F . Assim podemos escrever, por exemplo, a integral h_i na base dos O.A. como

$$\begin{aligned} h_i &= \int \varphi_i^* h \varphi_i d\nu = \int \left(\sum_{\mu} \chi_{\mu} C_{\mu i} \right)^* h \left(\sum_{\nu} \chi_{\nu} C_{\nu i} \right) d\nu \\ &= \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \int \chi_{\mu}^* h \chi_{\nu} d\nu = \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu i} h_{\mu\nu} \\ h_i &= \sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* h_{\mu\nu} C_{\nu i} \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* h \chi_{\nu} d\nu$$

De forma análoga

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \varphi_i^* \varphi_j^* r_{12}^{-1} \varphi_i \varphi_j d\nu_1 d\nu_2 \\ &= \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} C_{\mu i}^* C_{\nu j}^* C_{\lambda i} C_{\sigma j} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu}^* r_{12}^{-1} \chi_{\lambda} \chi_{\sigma} d\nu_1 d\nu_2 \\ J_{ij} &= \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} C_{\mu i}^* C_{\nu j}^* C_{\lambda i} C_{\sigma j} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

No caso da integral de troca K_{ij} teremos

$$K_{ij} = \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} C_{\mu i}^* C_{\nu j}^* C_{\lambda i} C_{\sigma j} \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle \quad (4.8)$$

E para a integral de ortonormalidade

$$\begin{aligned}
\int \varphi_i^* \varphi_j d\nu &= \int \left(\sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \right)^* \left(\sum_{\nu} C_{\nu j} \chi_{\nu} \right) d\nu \\
&= \sum_{\mu, \nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\nu \\
&= \sum_{\mu, \nu} C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu j} = \delta_{ij}
\end{aligned} \tag{4.9}$$

Podemos escrever (4.6) e (4.9) na notação matricial,

$$h_i = C_i^{\dagger} h C_i$$

$$C_i^{\dagger} S C_j = \delta_{ij}$$

Podemos também escrever (4.7) e (4.8), sob a forma matricial, notando que

$$J_{ij} = \int \varphi_i^* J_j \varphi_i d\nu = \sum_{\mu, \nu} C_{\mu i}^* \left(\int \chi_{\mu}^* J_j \chi_{\nu} d\nu \right) C_{\nu i}$$

ou

$$J_{ij} = C_i^{\dagger} J_j C_i = C_j^{\dagger} J_i C_j$$

e

$$K_{ij} = C_i^{\dagger} K_i C_i = C_j^{\dagger} K_i C_j$$

Vamos agora voltar ao problema de determinar o mínimo da energia. Neste ponto, no entanto, a variação será sobre os vetores C_i , variando-os por quantidades infinitesimais δC_i ,

$$\begin{aligned}
\delta E &= 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{i,j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\
&= 2 \sum_i (\delta C_i^{\dagger}) h C_i + \sum_{i,j} [(\delta C_i^{\dagger})(2J_i - K_j)C_i + (\delta C_j^{\dagger})(2J_i - K_j)C_j] + \\
&\quad 2 \sum_i C_i^{\dagger} h (\delta C_i) + \sum_{i,j} [C_i^{\dagger}(2J_i - K_j)(\delta C_i) + C_j^{\dagger}(2J_i - K_j)(\delta C_j)]
\end{aligned}$$

Tal como antes pode-se simplificar a expressão acima e reescrevê-la como

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta C_i^{\dagger}) \{h + \sum_j (2J_j - K_j)\} C_i + 2 \sum_i (\delta C_i^T) \{h^* + \sum_j (2J_j^* - K_j^*)\} C_i^*$$

Definindo a matriz de Hartree-Fock-Hoothaan como

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j)$$

então teremos

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta C_i^\dagger) F C_i + 2 \sum_i (\delta C_i^T) F^* C_i^*$$

como no caso anterior a variação nos vetores C_i está sujeita ao vínculo da ortogonalidade

$$C_i^\dagger S C_j = \delta_{ij}$$

$$(\delta C_i^\dagger) S C_j + C_i^\dagger S (\delta C_j) = 0$$

ou

$$(\delta C_i^\dagger) S C_j + (\delta C_j^T) S^* \delta C_i^* = 0$$

Como anteriormente introduzimos os multiplicadores de Lagrange $-2\varepsilon_{ji}$ na equação anterior e somando sobre i e j teremos

$$-2 \sum_{i,j} (\delta C_i^\dagger) S C_i \varepsilon_{ji} - 2 \sum_{i,j} (\delta C_i^T) S^* C_i^* \varepsilon_{ji} = 0$$

$$-2 \sum_{i,j} (\delta C_i^\dagger) S C_i \varepsilon_{ji} - 2 \sum_{i,j} (\delta C_i^T) S^* C_j^* \varepsilon_{ij} = 0$$

Adicionando esta expressão à equação para δE obtemos,

$$\delta E' = 2 \sum_i (\delta C_i^\dagger) [F C_i - \sum_j S C_j \varepsilon_{ji}] + 2 \sum_i (\delta C_i^T) [F^* C_i^* - \sum_j S^* C_j^* \varepsilon_{ij}]$$

Fazendo $\delta E' = 0$ teremos

$$F C_i = \sum_j S C_j \varepsilon_{ji}$$

$$F^* C_i^* = \sum_j S^* C_j^* \varepsilon_{ij}$$

Como anteriormente os ε_{ij}' s são elementos de uma matriz hermitiana e as duas equações acima são totalmente equivalentes.

Podemos assumir que ε é uma matriz diagonal com elementos diagonais reais E_i , assim podemos reescrever a primeira das equações anteriores como

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (4.10)$$

Este conjunto de equações satisfeitas pelos melhores C_i' s, são as equações de Hartree-Fock-Roothan. Existem n equações deste tipo, uma para cada orbital molecular. A solução de cada uma delas fornecerá o conjunto de coeficientes (vetor coluna C_i) de cada orbital molecular na base dos orbitais atômicos (χ) juntamente com a energia (ε_i) associada a cada um dos orbitais moleculares.

Se juntarmos todos os vetores coluna C_i numa matriz C e as energias ε_i numa matriz diagonal ε , podemos agrupar todas equações do tipo (4.10) numa única equação

$$FC = SC\varepsilon \quad (4.11)$$

onde

$$C = \begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ C_1 & C_2 & C_n \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ & & \vdots & \\ 0 & 0 & \cdots & E_n \end{bmatrix}$$

A equação (4.11) pode ser escrita como,

$$(F - \varepsilon S)C = 0 \quad (4.12)$$

Que é uma generalização da equação de autovalor da matriz hermitiana F (quando $S = I$) a equação anterior reduz-se a uma equação de autovalores usual. Neste caso é possível mostrar que os autovalores das equações (4.10) são raízes da equação secular

$$\det(F - \varepsilon S) = 0 \quad (4.13)$$

Esta equação é sempre de grau m em ε e F e S são matrizes $m \times m$ e todas suas raízes são reais.

Pode-se mostrar também que autovalores pertencentes a autovalores diferentes são mutuamente ortogonais.

Em se tratando do estado fundamental devemos escolher as n soluções ε_i, C_i para $i = 1, 2, \dots, n$ correspondentes aos autovalores ε_i mais baixos.

As soluções restantes ε_i, C_i para $i = n + 1, n + 2, \dots, m$ serão úteis no estudo dos estados excitados.

A dificuldade que temos no processo de solução do conjunto das equações (4.10), as equações de Hartree-Fock-Rootann, é semelhante àquela encontrada quando nos deparamos com as equações de Fock (3.51). Isto é, para resolvermos as equações (4.10) precisamos conhecer a matriz F e para “construir” os elementos desta matriz necessitamos dos coeficientes C_i que são as soluções de (4.10).

Para tornar mais claro este ponto vamos escrever um elemento qualquer de F , digamos $F_{\mu\nu}$, em termos dos coeficientes $C_{\mu i}$ (veja equação 4.1).

A matriz F foi definida anteriormente como

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (4.14)$$

O elemento $\mu\nu$ da matriz h é

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* h \chi_\nu d\nu = \langle \mu | h | \nu \rangle \quad (4.15)$$

O elemento $\mu\nu$ da matriz J_j é

$$\begin{aligned} (J_j)_{\mu\nu} &= \int \chi_\mu^*(1) J_j(1) \chi_\nu(1) d\nu_1 = \int \chi_\mu^* \varphi_j^* \frac{1}{r_{12}} \varphi_j \chi_\nu d\nu_1 d\nu_2 \\ (J_j)_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda j}^* C_{\sigma j} \int \chi_\mu^* \chi_\lambda^* \frac{1}{r_{12}} \chi_\sigma \chi_\nu d\nu_1 d\nu_2 = \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda j}^* C_{\sigma j} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \end{aligned} \quad (4.16)$$

onde usamos a notação

$$\langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle = \int \chi_\mu^* \chi_\lambda^* \frac{1}{r_{12}} \chi_\sigma \chi_\nu d\nu_1 d\nu_2$$

Finalmente o elemento $\mu\nu$ da matriz K_j é

$$(K_j)_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(1)K_j(1)\chi_\nu(1)d\nu_1 = \int \chi_\mu^*\varphi_j^*\frac{1}{r_{12}}\chi_\nu\varphi_j d\nu_1 d\nu_2$$

$$(K_j)_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda j}^* C_{\sigma j} \int \chi_\mu^* \chi_\lambda^* \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu \chi_\sigma d\nu_1 d\nu_2 = \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda j}^* C_{\sigma j} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad (4.17)$$

Logo,

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_j [2(J_j)_{\mu\nu} - (K_j)_{\mu\nu}] \quad (4.18)$$

ou

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | h | \nu \rangle + \sum_{\lambda\sigma} \sum_j 2C_{\lambda j}^* C_{\sigma j} [\langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$$

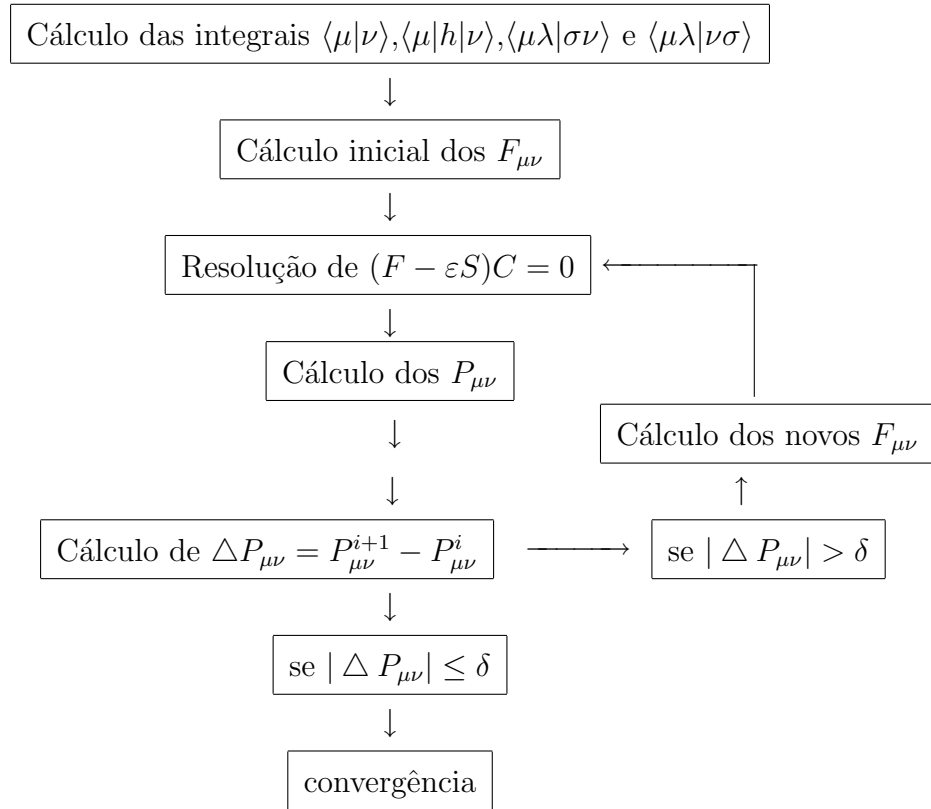
$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | h | \nu \rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \quad (4.19)$$

Onde

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_j 2C_{\lambda j}^* C_{\sigma j}$$

Portanto para calcularmos os elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ precisamos das integrais de um elétron, $\langle \mu | h | \nu \rangle$, das integrais de dois elétrons, $\langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle$, e dos coeficientes $C_{\lambda j}$, que no entanto não podem ser conhecidos a priori e é exatamente devido a presença deles que temos que adotar um processo iterativo na solução das equações (4.10) para determinar os novos coeficientes. Estes são comparados com os coeficientes de partida e caso eles não sejam iguais, dentro de uma margem de erro, o processo é repetido usando agora como coeficientes de partida aqueles obtidos da solução da equação (4.10). Repete-se este procedimento até que o conjunto de coeficientes usados para construir F coincida com os coeficientes obtidos no passo anterior, dentro de uma faixa de erro preestabelecida. Quando isto acontece dizemos que o processo convergiu e que as soluções ε_i, C_i da equação (4.10) fornecem uma energia mínima.

Este procedimento iterativo pode ser esquematizado como:



$i \rightarrow N^o$ de interações .

$\delta \rightarrow$ critério de convergencia.

Capítulo 5

Solução Clássica do Problema Nuclear - Dinâmica

Neste capítulo vamos descrever uma solução clássica para a dinâmica do problema nuclear. É neste sentido que temos uma dinâmica molecular semi-quântica, pois a parte eletrônica é quântica e a parte nuclear é clássica. Com este método esperamos estudar a dinâmica dos núcleos e encontrar os modos normais de vibração de algumas moléculas simples. [7] [11] [12] [13] [14][5]

Em princípio consideremos a equação (2.13) que é o hamiltoniano nuclear que descreve o movimento dos núcleos no campo médio dos elétrons como uma hamiltoniana puramente clássica, calculando $H_{nucl} = \langle \Phi_{ele} | H | \Phi_{ele} \rangle$, e obtemos

$$H_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{\vec{P}_A^2}{2M_A^e} + E_{Tot}(\{\vec{R}_A\}) \quad (5.1)$$

Com isso, ao invés de operadores de momento e posição temos momento e posição canônicos, logo podemos usar as Equações de Hamilton descritas por:

$$\dot{\vec{P}}_A = \frac{d\vec{P}_A}{dt} = - \frac{\partial H_{nucl}}{\partial \vec{R}_A} \quad e \quad \dot{\vec{R}}_A = \frac{d\vec{R}_A}{dt} = \frac{\partial H_{nucl}}{\partial \vec{P}_A} \quad (5.2)$$

Substituindo a equação (5.1) em (5.2) obtemos

$$\dot{\vec{R}}_A = \frac{\vec{P}_A}{M_A} \quad (5.3)$$

$$\dot{\vec{P}}_A = -\frac{\partial E_{Tot}(\{\vec{R}_A\})}{\partial \vec{R}_A} \quad (5.4)$$

Sabemos da equação (2.12) que,

$$E_{Tot}(\{\vec{R}_A\}) = E_{elet}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5.5)$$

Identificamos o operador $\partial/\partial \vec{R}_A = \vec{\nabla}_A$ e com este obtemos da equação (5.4),

$$\begin{aligned} \dot{\vec{P}}_A &= -\vec{\nabla}_A (E_{elet}(\{\vec{R}_A\})) - \vec{\nabla}_A \left(\sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \\ \dot{\vec{P}}_A &= -\vec{\nabla}_A (E_{elet}(\{\vec{R}_A\})) + \sum_{B>A}^M Z_A Z_B \frac{\vec{R}_{AB}}{R_{AB}^3} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Vamos considerar agora o gradiente da energia eletrônica na equação (5.6). A energia eletrônica é justamente a energia Hartree-Fock que é dada pela equação (3.22) ou seja

$$E_{elet}(\{\vec{R}_A\}) = 2 \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^n \left[2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (5.7)$$

Usando o procedimento LCAO como foi mostrado no capítulo anterior, podemos escrever na notação matricial que,

$$\varphi = C^\dagger \chi, \quad (5.8)$$

Assim podemos reescrever a energia eletrônica como,

$$E_{elet} = 2 \sum_{m,n=1}^N \langle m | h | n \rangle D_{m,n} + \sum_{m,n,r,s=1}^N \langle mn | rs \rangle (2D_{m,n} D_{r,s} - D_{m,r} D_{n,s}) \quad (5.9)$$

onde D é a matriz densidade definida por $D = CC^\dagger$, e $\langle mn | rs \rangle = \langle \chi_m \chi_n | 1/r_{12} | \chi_r \chi_s \rangle$.

Um ponto importante sobre a matriz densidade é que o gradiente desta deve ser zero, $\vec{\nabla}_A(D) = 0$, pois a integral em todo espaço da densidade de carga é 1, como foi mostrado por Feynman(1939). No entanto, temos de requerer na equação (5.9) que os O.M.'s sejam ortonormais. P. Pulay(1969) mostra que este requerimento é equivalente a requerer que D seja idempotente:

$$DSD = D, \quad (5.10)$$

onde S é a matriz de "overlap", $S_{mn} = \langle m|n \rangle$. A equação (5.9) deve ser diferenciada com a condição de que D seja idempotente, onde isto é o mesmo que dizer que $\vec{\nabla}_A(D) \neq 0$ e contribua no gradiente da energia. Tirando o gradiente da equação (5.10) obtemos:

$$\vec{\nabla}_A(DSD) = [\vec{\nabla}_A(D)]SD + D[\vec{\nabla}_A(S)]D + DS[\vec{\nabla}_A(D)] = \vec{\nabla}_A(D) \quad (5.11)$$

Onde uma simples solução para esta equação é:

$$\vec{\nabla}_A(D) = -D[\vec{\nabla}_A(S)]D \quad (5.12)$$

Sendo fácil mostrar que (5.12) é solução de (5.11) fazendo uso da idempotência (5.10). Agora tendo isto em mente aplicaremos o gradiente na energia eletrônica dada por (5.9), logo temos:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_A[E_{elet}] = & 2 \sum_{m,n=1}^N \left\{ \langle m|h'|n \rangle D_{m,n} + [\langle m'|h|n \rangle + \langle m|h|n' \rangle] D_{m,n} + \langle m|h|n \rangle D'_{m,n} \right\} + \\ & \sum_{m,n,r,s=1}^N \left\{ [\langle m'n|rs \rangle + \langle mn'|rs \rangle + \langle mn|r's \rangle + \langle mn|rs' \rangle] (2D_{mn}D_{rs} - D_{mr}D_{ns}) + \right. \\ & \left. \langle mn|rs \rangle (2D'_{m,n}D_{r,s} + 2D_{m,n}D'_{r,s} - D'_{m,r}D_{n,s} - D_{m,r}D'_{n,s}) \right\} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Onde, o índice linha(') na notação significa o gradiente, logo:

$$h' = \vec{\nabla}_A(h), \quad m' = \vec{\nabla}_A(\chi_m) \quad e \quad D'_{m,n} = \vec{\nabla}_A(D_{m,n}).$$

Identificamos que o primeiro termo da equação (5.13) é justamente a força de Hellmann-

Feynman e todo os outros elementos formam a chamada força da função de onda.

Com posse da equação (5.13) podemos escrever a equação (5.6) como:

$$\dot{\vec{P}}_A = \vec{f}_e(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{B>A}^M Z_A Z_B \frac{\vec{R}_{AB}}{R_{AB}^3} = \vec{F}(\{\vec{R}_A\}) \quad (5.14)$$

esta equação junto com (5.3), $\dot{\vec{R}}_A = \frac{\vec{P}_A}{M_A}$,

formam as duas equações canônicas de movimento no formalismo de Hamilton.

Restando-nos agora integrar estas equações numericamente e obter assim a evolução dinâmica dos núcleos da molécula que tivermos interesse.

5.1 Integração Numérica

Em geral não é possível obter as soluções analíticas da equação de movimento (5.14). Em muitos casos temos teorias que nos garantem existência e unicidade das soluções mas não sabemos sua expressão analítica.

Todos os métodos numéricos de integração são baseados em algoritmos de diferenças finitas que resultam da discretização do tempo. Em dinâmica molecular, o cálculo das forças são bastante complicados, o que faz com que alguns métodos de integração sejam inviáveis. Métodos que envolvam o cálculo de forças mais de uma vez, a cada passo no tempo, não podem ser boa escolha, pois o tempo de computação torna-se muito grande. Como um exemplo, o método de Runge-Kutta de 4^o ordem e suas variações que exigem o cálculo das forças quatro vezes, em cada passo, para cada partícula.

A escolha de um bom método envolve também saber que tipo de potencial está sendo usado na simulação para que se possa ,por exemplo, evitar instabilidades nas interações .

Neste trabalho as equações (5.3) e (5.14) serão integradas utilizando um algoritmo de 2^a ordem, o método *Leap – Frog*, por este ser bastante estável para sistemas oscilantes.

Leap - Frog

$$\vec{P}_A(t + h/2) = \vec{P}_A(t - h/2) + h\vec{F}(\{\vec{R}_A(t)\}), \quad (5.15)$$

$$\vec{R}_A(t + h) = \vec{R}_A(t) + \frac{h}{M_A}\vec{P}_A(t + h/2) \quad (5.16)$$

com erro $\varepsilon = O(h^2)$

Capítulo 6

Resultados da Aplicação da Dinâmica em algumas moléculas simples

Neste capítulo vamos aplicar a dinâmica proposta neste trabalho a algumas moléculas simples (H_2 , O_2 , N_2 , CO , H_2O).

Um ponto importante a ser comentado é que todos os cálculos da estrutura eletrônica foram feitos usando um programa denominado GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) e os cálculos de dinâmica molecular foram feitos usando um programa de minha autoria, transcritos no apêndice A desta dissertação .

Iniciarei esta discussão definindo o primeiro sistema molecular de interesse, que é a molécula de Hidrogênio (H_2), por se tratar do sistema mais simples em questão. Esta molécula é composta por dois átomos de Hidrogênio, cada um com seu respectivo elétron, que se ligam para formar H_2 .

Cada um destes átomos em seu estado fundamental, esta com seu respectivo elétron no primeiro orbital atômico denominado $1s$. Quando estes dois átomos se ligam, os dois elétrons constituintes do problema molecular estarão juntos, no primeiro orbital molecular $1s$ e com spin contrários, satisfazendo assim o princípio da exclusão de Pauli.

Tendo em mente este sistema simples, calculamos a energia total e o gradiente da energia total Hartree-Fock em utilizando uma base STO-6G (Orbital tipo Slater expandido com 6 gaussianas) no programa GAMESS.

Como temos as forças atuantes em cada núcleo, podemos integrar suas equações de movimento, obtendo assim seus modos de vibração, que para este sistema específico, sabemos que haverá apenas um modo de vibração para uma determinada energia, pois esta é uma molécula diatômica e não estamos considerando rotações neste modelo.

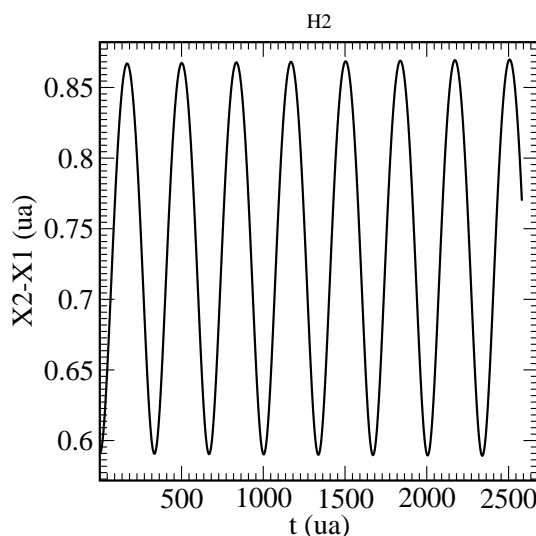


Figura 6.1: Distância entre os dois núcleos \times tempo para H_2 .

A Figura 6.1 mostra um gráfico dos valores médios da distância, $X_{12} = X_2 - X_1$ como uma função do tempo obtido pela simulação do H_2 . Neste gráfico mostramos vários períodos completos do H_2 , sendo que, o auto-estado fundamental do hamiltoniano deste sistema é caracterizado por esta oscilação.

A figura 6.2 mostra a densidade espectral como função da frequência, que é caracterizada pela transformada de Fourier da função de auto-correlação de velocidades. O maior pico deste gráfico nos define a frequência do modo normal de oscilação para o H_2 , que por nossos cálculos obtemos uma frequência, $\nu_{Teo} = 4262.3cm^{-1}$ que está de acordo com a frequência obtida experimentalmente, $\nu_{Exp} = 4160cm^{-1}$. Com respeito ao segundo e menor pico, este define uma frequência que representa duas vezes a

frequência do estado fundamental, portanto esta é justamente a frequência do segundo harmônico, assim como indica a figura 6.5.

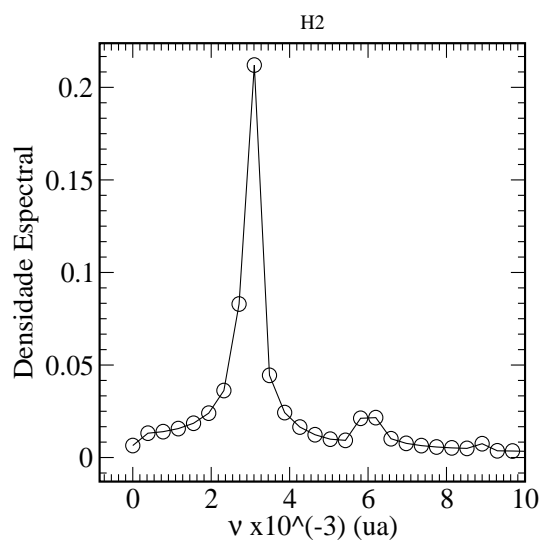


Figura 6.2: Densidade Espectral \times Frequência para o H_2 .

Como foi discutido, para calcularmos a evolução temporal dos núcleos temos de calcular antes a superfície de energia total Hartree-Fock e as respectivas forças nos núcleos, destes obtemos as figuras 6.3, 6.4 e 6.5..

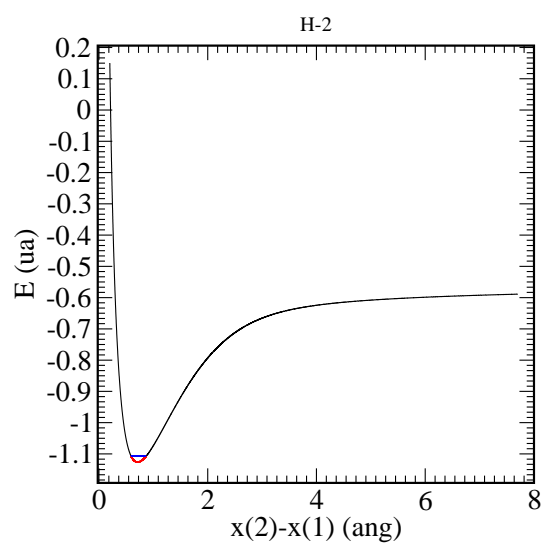


Figura 6.3: Energia Total Eletrônica \times distancia de separação do H_2 .

A figura 6.3 mostra, a curva de energia potencial total que os núcleos estão sujeitos como função da separação entre eles, onde este é um potencial do tipo molecular.

A linha horizontal no fundo do poço foi ampliada fornecendo a figura 6.4, mostrando justamente o nível de energia do estado fundamental, ou seja, é o autovalor do hamiltoniano nuclear clássico caracterizado pela soma das energias cinéticas e potenciais dos núcleos.

Outra característica importante deste gráfico é que o mínimo deste potencial define a distância mínima entre os átomos $X_{12Teo}^0 = 0.7105\text{\AA}$, que está também de acordo com o $X_{12Exp}^0 = 0.742\text{\AA}$. [20]

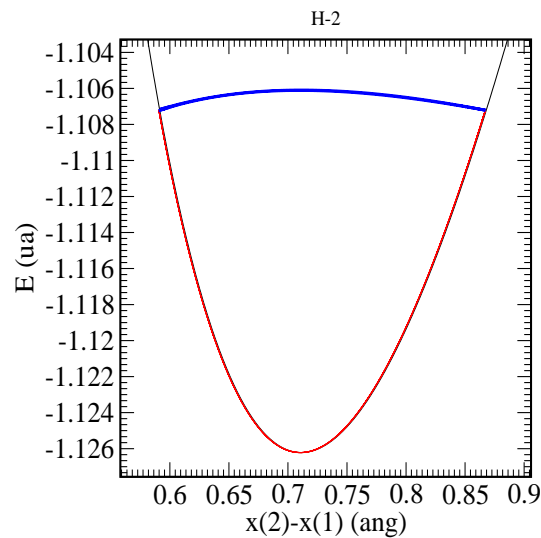


Figura 6.4: Nível de energia do estado Fundamental do H_2 .

Voltamos agora nossa atenção à figura 6.5 que mostra a força em cada núcleo como função da distância entre eles. Em uma aproximação harmônica deveríamos fazer um ajuste linear nesta curva, obtendo assim, a frequência harmônica do sistema, porém é notório que esta curva não é uma reta e isso implica que existem termos não harmônicos no potencial dos núcleos. A posição onde a curva corta o zero também define a posição de equilíbrio do sistema.

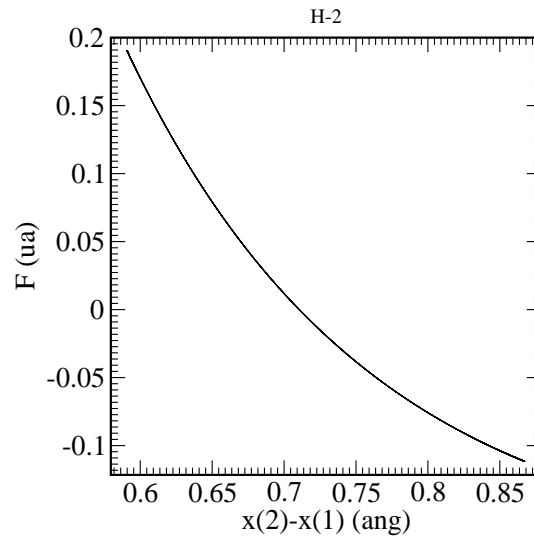


Figura 6.5: Força \times distancia de separaao dos núcleos - H_2 .

A figura 6.6 mostra o espaço de estados do sistema, onde, mostramos o momento das partículas, como funao da posiao, a figura no eixo negativo ou no positivo da posiao representam respectivamente o núcleo 1 e 2 do H_2 .

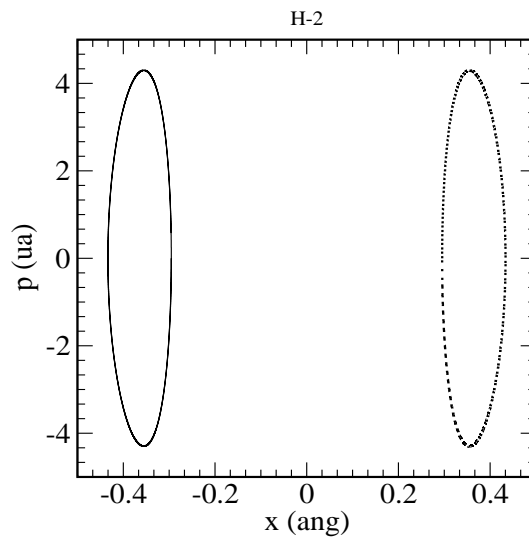


Figura 6.6: Espaço de fase - H_2 .

Tendo em mente este modelo descrito para o H_2 , que é uma molécula diatômica, aplicamos o método para diferentes moléculas diatômicas, onde abaixo relacionamos alguns resultados de grandezas interessantes do sistema nas tabelas 6.1 e 6.2. Todas as figuras estão no apêndice B.

Tabela 6.1

Comprimento de ligação $X_{12}^0(\text{Å})$					
		H_2	CO	N_2	O_2
Experimento[20][21]		0.742	1.128	1.098	1.207
HF	STO-6G	0.7105	1.1457	1.136	1.221

Tabela 6.2

Frequências vibracionais $\nu(cm^{-1})$					
		H_2	CO	N_2	O_2
Experimento[20]		4160	2143	2331	1555
HF	STO-6G	4262.3	2136.2	2022.16	1587.31

6.1 Conclusão

Primeiramente desenvolvemos um programa capaz de simular a dinâmica molecular para o chamado problema eletrônico(Cap. 2), sendo que este depende dos cálculos de estrutura eletrônica feitos pelo GAMESS. Em princípio, este pode ser aplicado a qualquer sistema molecular que se tenha interesse, porém, os cálculos da estrutura eletrônica que levam tempo elevado de processamento são feitos em todos os instantes de tempo, logo, para sistemas maiores este método se torna ineficaz.

No entanto, para sistemas simples como moléculas diatômicas, este se mostrou de ótima eficácia, pois, conseguimos erros relativos da frequência do estado fundamental, de cada molécula estudada respectivamente de 2,4%, 0,31%, 13,24%, 2,04%.

Pela precisão que conseguimos nestes resultados, temos a pretensão de aplicarmos esta dinâmica para sistemas de moléculas com 3 e 4 núcleos, com bases maiores, porém dependemos da implantação do cluster para simulação paralela em nossos laboratórios.

Já temos alguns resultados preliminares destes cálculos, porem estes encontram-se temporariamente sem andamento devido a elaboração desta dissertação .

Gostaria portanto, de agradecer a atenção dada a este trabalho pelo leitor, e espero ter contribuido, para o crescimento do desenvolvimento científico.

6.2 Apêndice A - Programa

6.3 Apêndice B - Figuras

6.3.1 CO

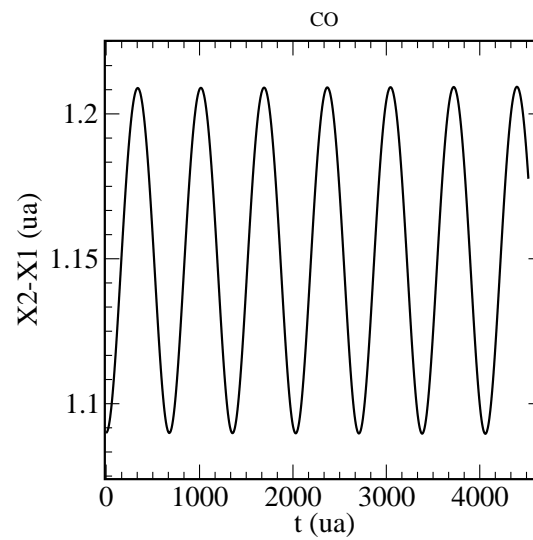


Figura 6.7: Distancia entre os dois núcleos \times tempo para CO.

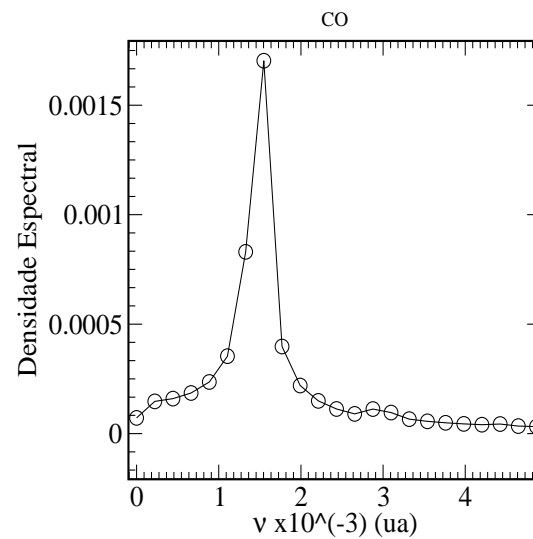


Figura 6.8: Densidade Espectral \times Frequência para o CO.

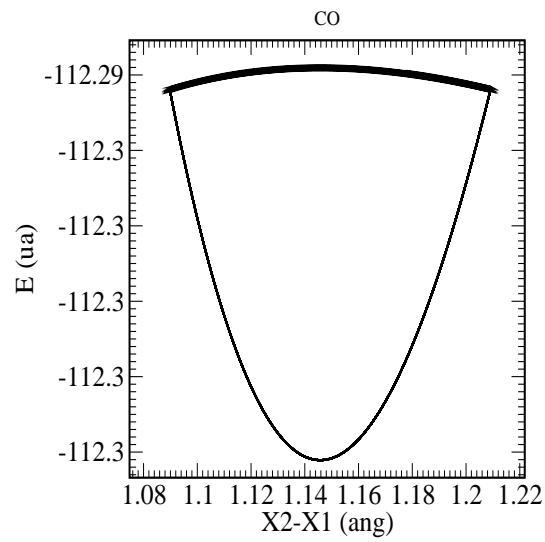


Figura 6.9: Nivel de energia do estado Fundamental do CO.

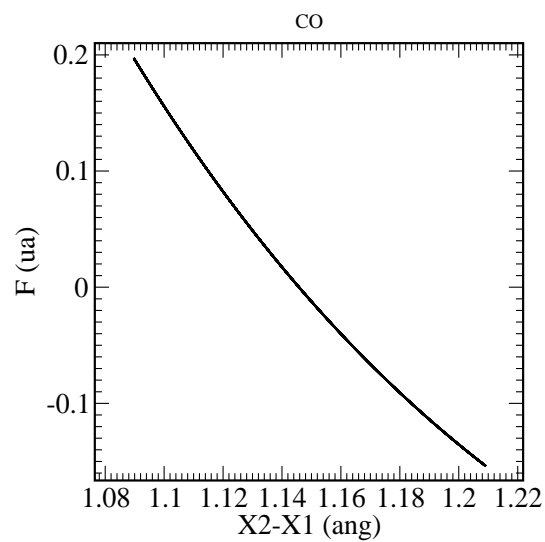


Figura 6.10: Força \times distancia de separação dos núcleos - CO.

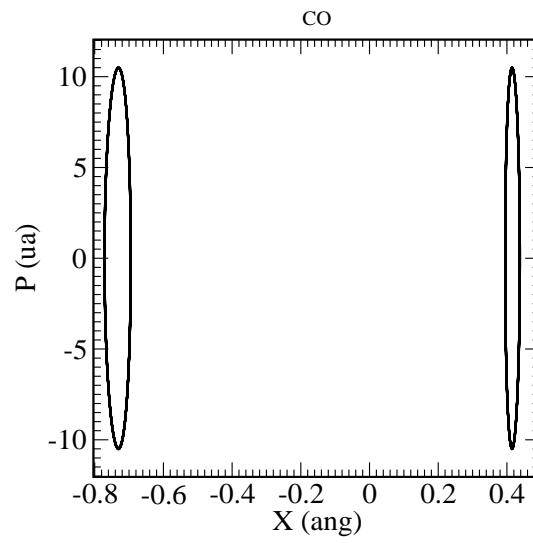


Figura 6.11: Espaço de fase - CO.

6.3.2 N₂

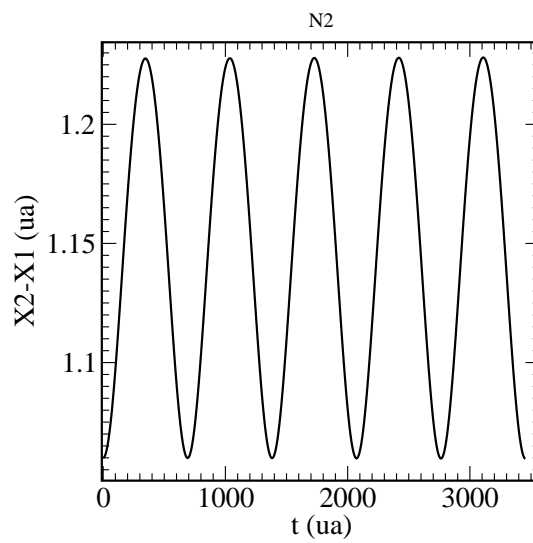


Figura 6.12: Distancia entre os dois núcleos \times tempo para N₂.

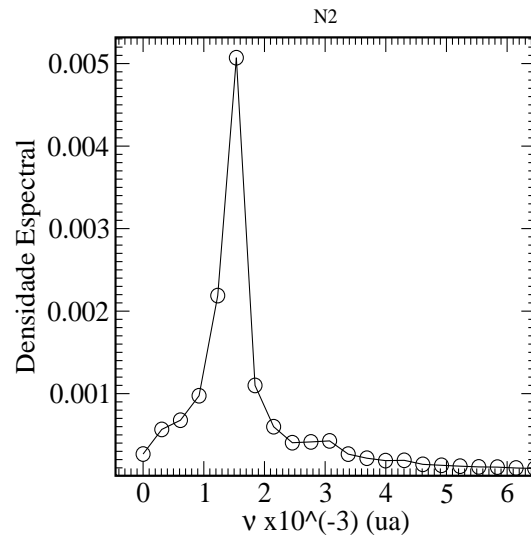


Figura 6.13: Densidade Espectral \times Frequência para o N_2 .

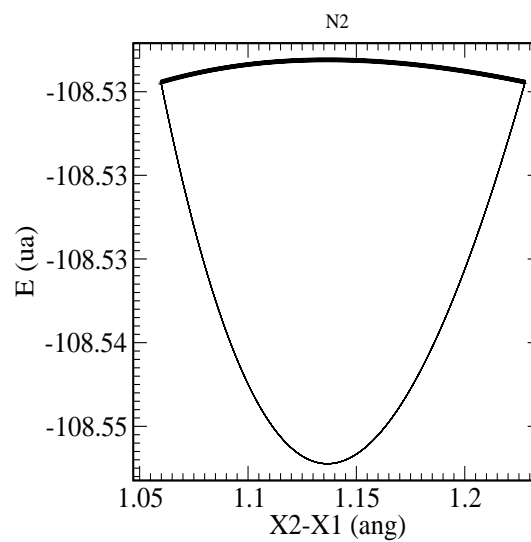


Figura 6.14: Nível de energia do estado Fundamental do N_2 .

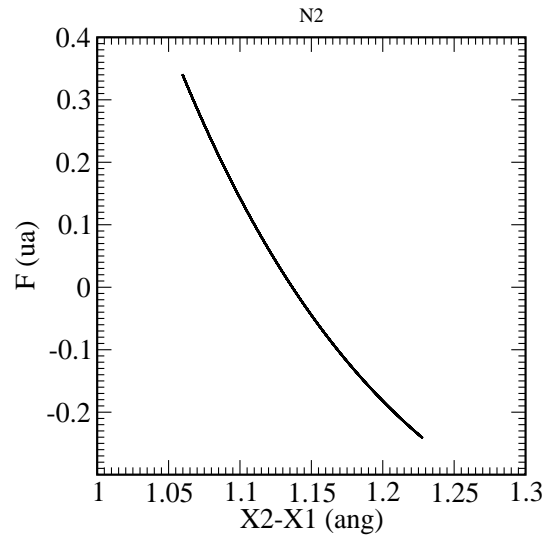


Figura 6.15: Força \times distancia de separação dos núcleos - N_2 .

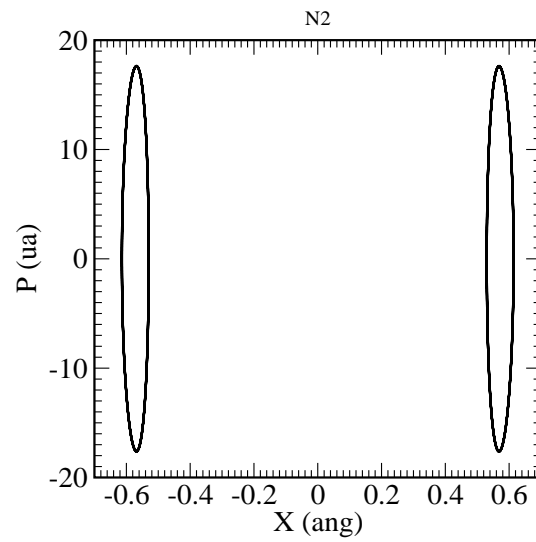


Figura 6.16: Espaço de fase - N_2 .

6.3.3 O2

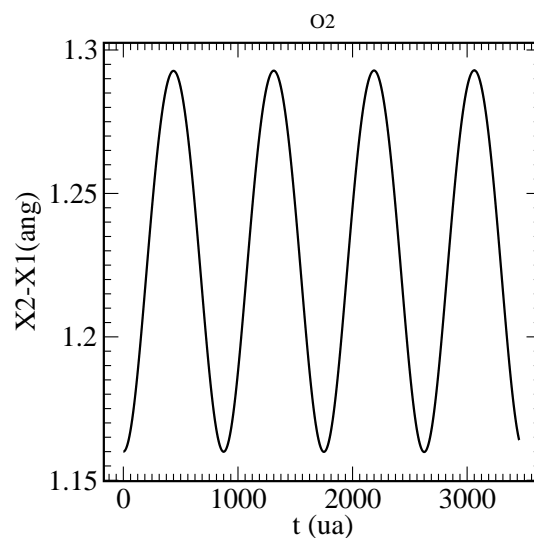


Figura 6.17: Distancia entre os dois núcleos \times tempo para O_2 .

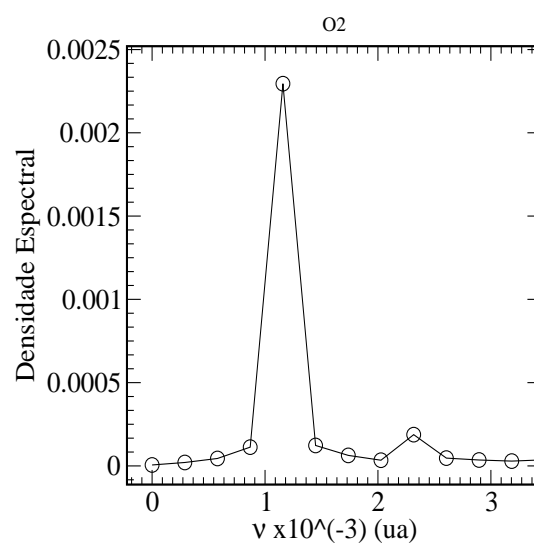


Figura 6.18: Densidade Espectral \times Frequência para o O_2 .

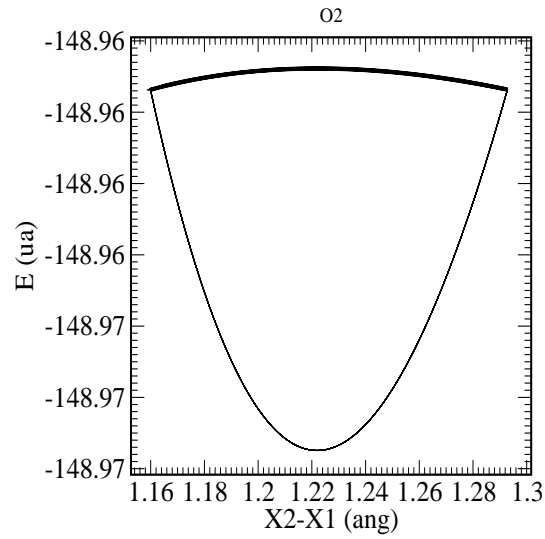


Figura 6.19: Nivel de energia do estado Fundamental do O_2 .

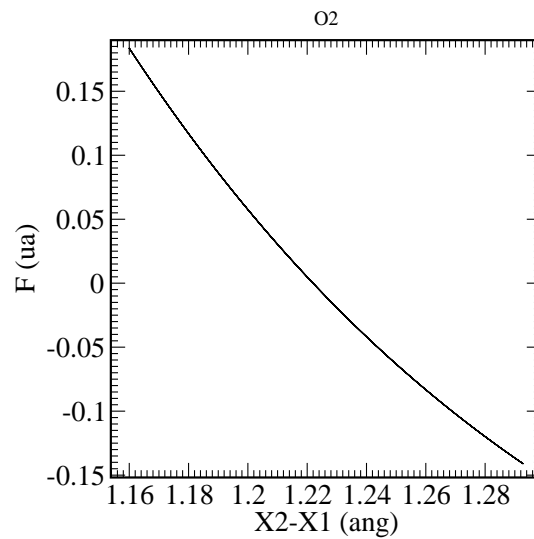


Figura 6.20: Força \times distancia de separação dos núcleos - O_2 .

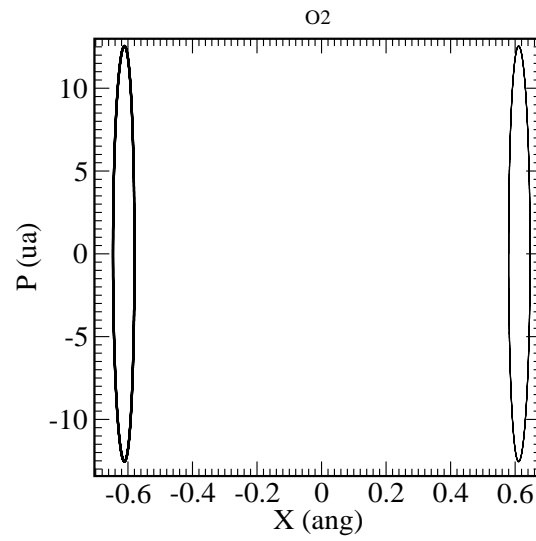


Figura 6.21: Espaço de fase - O₂.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan, New York,(1982).
- [2] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press, New York,(1999).
- [3] L. E. Ballentine, *Quantum Mechanics*, World Scientific Publishing, British, (1998).
- [4] D. Potter, *Computational Physics*, Imperial College, London, (1977).
- [5] M. A. G. Ruggiero e V. L. R. Lopes, *Cálculo Numérico Aspectos Teóricos e Computacionais*, McGraW-Hill, São paulo, (1988)
- [6] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**(1951)69.
- [7] P. Pulay, *Molec. Phys.*, **17**(1969)197.
- [8] H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**(1973)345,354,2084;**96**(1974)24,30.
- [9] H. Nakatsuji, K. Kanda and T. Yonezawa *Chem. Phys. Letters*, **75**(1980)340.
- [10] H. Nakatsuji, T. Hayakawa and M. Hada *Chem. Phys. Letters*, **80**(1981)94.
- [11] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**(1939)340.
- [12] P. Phillipson, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963)3010;1966,Ibid.,**44**,633.
- [13] V. Wathelet, B. Champagne, D. H. Mosley, J.-M. André and S. Massidda, *Chem. Phys. Letters*, **275**(1963)506-512.
- [14] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **103**(1995)1792.

- [15] K. Gordon and G. E. MacWood, *J. Chem. Phys.*, **3**(1935)760.
- [16] F. Pawłowski, A. Halkier, P. Jorgensen, K. L. Bak, T. Helgaker, W. Klopper, *J. Chem. Phys.*, **118**(2003)2539.
- [17] M. R. Pederson, B. M. Klein, J. Q. Broughton, *Phys. Rev. B*, **38**(1988)3825.
- [18] G. Lippert, J. Hutter, P. Ballone and M. Parrinello, *J. Phys. Chem.*, **100**(1996)3261.
- [19] R. O. Vianna, R. Custódio, H. Chachan and J. R. Mohallem, *J. Quant. Chem.*, **26**(1992)311.
- [20] V. Wathélet, B. Champagne, D. H. Mosley, J. André, Sandro Massidda , *Chem. Phys. Letters*, **275**(1997)506-512.
- [21] H. Nakatsuji, H. Nakai , *Chem. Phys. Letters*, **174**(1990)3-4.