

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Felipe Silva Carvalho

**CÁLCULOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS DE
ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Belo Horizonte
2018

UFMG/ICEx/DQ. 1285^a
D. 704^a

CÁLCULOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química - Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. João Pedro Braga

Belo Horizonte
2018

C257c Carvalho, Felipe Silva
2018 Cálculos teóricos e computacionais de estrutura
D eletrônica [manuscrito] /Felipe Silva Carvalho. 2018.
105 f. : il.

Orientador: João Pedro Braga .

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química -Teses 2. Estrutura eletrônica -
Teses 3. Funcionais de densidade-teses 4. Ouro -
Teses. I. Braga, João Pedro I.Orientador . II.
Título.

CDU 043



"Cálculos Teóricos e Computacionais de Estrutura Eletrônica"

Felipe Silva Carvalho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

João Pedro Braga
Prof. João Pedro Braga - Orientador
UFMG

Rita de Cássia de Oliveira Sebastião
Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião
UFMG

Márcio Oliveira Alves
Prof. Márcio Oliveira Alves
CEFET-MG

Belo Horizonte, 17 de julho de 2018.

Dedico este trabalho aos meus pais, à minha namorada, a todos os meus amigos e professores que me acompanharam até aqui.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer meus pais, Rosely e Onion, pelo apoio em todas minhas decisões e por terem feito de mim quem sou. Agradeço à minha namorada, Michelle, por sempre estar ao meu lado nos momentos tranquilos e conturbados de minha vida e que sempre tem me apoiado. Agradeço também meu sogro e sogra, Claudemir e Solange, pelo apoio nesses anos. Sou grato professores que tive em todo meu percurso acadêmico até este momento, principalmente aos que foram meus orientadores desde o CEFET até a graduação e em particular ao meu orientador, e amigo, na pós, João Pedro, que tem me ensinado de forma extraordinária. Aos amigos e amigas, tanto de longa data quanto recentes, que também me acompanharam e apoiaram de alguma forma. Agradeço também ao CNPq pelo suporte financeiro que possibilitou minha permanência no programa de pós-graduação que eu tanto almejava e à todos os funcionários do departamento.

Não é na ciência que está a
felicidade, mas na aquisição da
ciência

Edgar Allan Poe

Resumo

Na presente dissertação alguns métodos utilizados em cálculos de estrutura eletrônica são discutidos juntamente com exemplos de aplicações. No capítulo 1, parte-se do método de Hartree-Fock-Roothaan deduzindo-se as equações a serem resolvidas a partir da energia de um estado eletrônico e resolve-se estas equações para o átomo de hélio unidimensional. Continuando em sistemas de dois elétrons no capítulo 2 é apresentado o método de Hylleraas, publicado em uma série de três artigos entre os anos de 1928 e 1930, juntamente com uma simplificação do método apresentada por Chandrasekhar e Herzberg em 1955. No capítulo 3 é deduzida, pela primeira vez, as condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas e estas são aplicadas em algumas funções encontradas na literatura afim de analisar se estas condições são satisfeitas. São obtidas, também neste capítulo, restrições para as funções de onda de modo que estas satisfaçam as condições de cúspide. No capítulo 4 introduz-se um novo modelo para cálculo de estrutura eletrônica desenvolvido simultaneamente por Thomas e Fermi nos anos de 1927 e 1928, respectivamente no qual utiliza-se a densidade eletrônica para se obter a energia do sistema, dando origem assim à Teoria do Funcional de Densidade, considerando que esta densidade seja uniforme. As equações a serem resolvidas são deduzidas neste capítulo, considerando-se apenas os efeitos clássicos como nos trabalhos originais de Thomas e Fermi, no qual são apresentadas todas as passagens matemáticas necessárias e os resultados são discutidos. No capítulo 5 é apresentado uma continuação no desenvolvimento do modelo de Thomas-Fermi no qual o efeito quântico de troca como um funcional da densidade foi introduzido por Dirac em 1930. A dedução não segue o trabalho original de Dirac, mas todos os conceitos necessários e todas as passagens matemáticas são apresentadas ao longo do desenvolvimento deste capítulo. No capítulo 6 introduz-se o modelo de Khon e Sham, proposto em 1965, no qual ainda se utiliza funcionais da densidade na realização dos cálculos, mas que obteve grande êxito nos cálculos de modo que este modelo é utilizado ainda nos dias atuais em cálculos de estrutura eletrônica. Nesse capítulo é introduzido o funcional de correlação e a melhoria nos resultados ao se considerar esse efeito fica evidente ao se resolver um exemplo após a obtenção das equações necessárias. No capítulo 7 utiliza-se um software para se estudar sistemas de muitos elétrons utilizando-se funcionais mais complexos do que os apresentados nos capítulos 5 e 6. Os sistemas escolhidos para estudo são clusters de ouro contendo de dois a seis átomos. Os resultados são comparados com dados experimentais disponíveis e teóricos. Realizou-se também a análise populacional dos orbitais afim de se determinar a carga em cada átomo dos clusters e esses resultados foram utilizados para relacionar as distribuições de cargas nos clusters com as geometrias de interação entre os clusters e ligantes receptores ou doadores de elétrons.

Palavras-chave: Método de Hartree-Fock-Roothaan - Método de Hylleraas - Condições de cúspide - Modelo de Thomas-Fermi - Teoria do Funcional de Densidade

Abstract

In the present dissertation, some methods used in electronic structure calculations are discussed together with examples of applications. In Chapter 1, we start with the Hartree-Fock-Roothaan method deducing the equations to be solved from the energy of an electronic state and solving these equations for the one-dimensional helium atom. Keeping the study of two-electron systems in Chapter 2, it is presented the Hylleraas's method, published in a series of three articles between the years 1928 and 1930, together with a simplification of the method presented by Chandrasekhar and Herzberg in 1955. In chapter 3, the cusp conditions are deduced for the first time in the Hylleraas coordinates and these are applied in some functions found in the literature in order to analyze if these conditions are satisfied. Also in this chapter, constraints for the wavefunctions are obtained to guarantee that the cusp conditions will be satisfied. In Chapter 4 we introduce a new model used in electronic structure calculations developed simultaneously by Thomas and Fermi in the years 1927 and 1928, respectively, in which the electronic density is used to obtain the energy of the system, thus giving rise to the Density Functional Theory, considering that this density is uniform. The equations to be solved are deduced in this chapter, considering only the classical effects as in the original works of Thomas and Fermi, in which all necessary mathematical passages are presented and the results are discussed. In Chapter 5 it is presented a continuation in the development of the Thomas-Fermi model in which the quantum exchange effect, as a functional of the density, was introduced by Dirac in 1930. The deduction does not follow the original work of Dirac, but all necessary concepts and all the mathematical passages are presented throughout the development of this chapter. In Chapter 6 are introduced the Khon and Sham model, proposed in 1965, which uses the functionals of density to perform the calculations, but obtained great success in the results so that this model is still used in the present day to perform electronic structure calculations. In this chapter the correlation functional is introduced and the improvement in the results when considering this effect becomes evident when an example is solved after deduction of the necessary equations. In Chapter 7 a software is used to study systems of many electrons using more complex functionals than those presented in Chapters 5 and 6. The systems chosen for the study are the gold clusters containing two to six atoms. The results are compared with available experimental and theoretical data. The population analysis of the orbitals was also carried out to determine the charges in each atom of the clusters, and these results are used to relate the charge distributions in clusters with the geometries of interaction between clusters and a electron receptor, or donor, ligand.

Key-words: Hartree-Fock-Roothaan method - Hylleraas method - Cusp conditions - Thomas-Fermi model - Density Functional Theory

Lista de Figuras

1.1	Densidades de probabilidade para os átomos de H , He e He^+	21
4.1	Gráfico da solução da equação diferencial de Thomas-Fermi	53
4.2	Gráfico da densidade eletrônica do átomo de Thomas-Fermi	54
6.1	Densidade calculada com duas funções do tipo Slater	74
6.2	Cada contribuição para o potencial - V_{xc} sendo o potencial de troca; V_{ext} é o potencial de interação elétron-núcleo; $V_{Hartree}$ sendo o potencial coulômbico de interação elétron-elétron - em unidades atômicas (a) e o potencial total em eV (b)	74
6.3	Contribuições para o potencial total - V_x sendo o termo de troca; V_{ext} o potencial de interação elétron-núcleo; $V_{Hartree}$ a contribuição da interação coulômbica entre os elétrons; V_{corr} o potencial de correlação - em unidades atômicas (a) e o potencial total em eV (b)	76
6.4	Potencial de correlação	77
7.1	Geometrias otimizadas com distâncias em Å e ângulo para o triângulo obtuso em graus	84
B.1	Gráficos para as diferentes soluções da equação de Thomas-Fermi nos intervalos $x \in [0, 15]$ e $x \in [0, 1]$	97
C.1	Sistema de coordenadas para as partículas 1 e 2	99

Lista de Tabelas

1.1	Valores dos coeficientes e energia ao longo das interações	20
2.1	Energias do átomo de hélio nas várias bases. Números em negrito indicam a precisão dos resultados.	32
4.1	Energias cinética, de interações elétron-elétron e elétron-núcleo no modelo de Thomas-Fermi em unidades atômicas	55
4.2	Energias para átomos com $Z = 2$, $Z = 8$ e $Z = 10$ obtidas pelo modelo de Thomas-Fermi em unidades atômicas.	55
7.1	Energia de coesão, EC (kcal/mol), comprimento de ligação, R (Å) e frequências vibracionais, ν (cm^{-1}) para o dímero de ouro	82
7.2	Energia de ionização para o dímero Au ₂ , IE (eV)	82
7.3	Valores para energia de coesão, CE (kcal/mol), energia de ionização, IE (eV), para Au _n	83
7.4	Resultados para a análise populacional de Mulliken	86
7.5	Dados obtidos pela NPA	88

Sumário

Introdução	11
Bibliografia	13
1 Equação de Hartree-Fock-Roothaan	14
1.1 Introdução	14
1.2 O método autoconsistente	15
1.3 Solução da equação de Hartree-Fock-Roothaan para o átomo de Hélio	17
1.4 Conclusões	21
Bibliografia	23
2 O método de Hylleraas para átomos de dois elétrons	24
2.1 Introdução	24
2.2 Coordenadas de Hylleraas e elementos de matriz	25
2.3 Escalonando a função total	27
2.4 Cálculo da energia com uma função de base	28
2.5 As equações de Chandrasekhar-Herzberg	28
2.6 Solução para duas funções base	29
2.7 Cálculo da energia com três funções de base	30
2.8 O problema de seis funções de base	31
2.9 Discussão e conclusão	32
Bibliografia	34
3 Condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas	35
3.1 Introdução	35
3.2 Condições de cúspide em coordenadas relativas	36
3.3 Condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas	37
3.3.1 Hamiltoniano e possíveis singularidades	37
3.3.2 Limite de $u \rightarrow 0$	38
3.3.3 Limite de $s \rightarrow t $	38
3.3.4 Condições de cúspide eletrônica e nuclear	38
3.4 Funções dependentes de s	39
3.5 Funções que dependem de s e u	40
3.6 Funções que dependem de s , u e t	40
3.7 Restrições para as funções de Hylleraas	41
3.7.1 Uma forma geral para as funções de Hylleraas	41
3.7.2 A condição de cúspide nuclear para a forma geral	41

3.7.3	Condição de cúspide eletrônica	42
3.7.4	A função de onda geral	42
3.8	Exemplo de uma função de Hylleraas que satisfaz as condições de cúspide . . .	42
3.9	Conclusões	43
	Bibliografia	45
4	O Modelo de Thomas-Fermi	46
4.1	Introdução	46
4.2	O modelo da partícula na caixa e o funcional da energia cinética	47
4.3	A densidade eletrônica e a densidade do par eletrônico	49
4.4	Funcionais para interações intereletrônicas	49
4.5	Princípio variacional e a equação de Thomas-Fermi	50
4.6	Conclusões	55
	Bibliografia	56
5	O funcional de Dirac para a energia de troca	57
5.1	Introdução	57
5.2	Matrizes de densidade de primeira e segunda ordem	57
5.3	Matrizes de densidade reduzidas de primeira e segunda ordem	59
5.4	O funcional de troca	61
5.5	Conclusões	64
	Bibliografia	65
6	O modelo de Khon-Sham	66
6.1	Introdução	66
6.2	Derivação das equações de Khon-Sham	67
6.3	Um problema de álgebra linear	70
6.4	Solução para o átomo de Hélio sem efeitos de correlação	73
6.5	Solução para o átomo de Hélio com efeitos de correlação	75
6.6	Conclusões	77
	Bibliografia	78
7	DFT em sistemas de muitos elétrons: Clusters de Au_n	79
7.1	Introdução	79
7.2	Detalhes computacionais	80
7.3	Resultados e discussões	81
7.4	Conclusões	89
	Bibliografia	90
	Conclusões	93

A	Relação entre a derivada da segunda e o quadrado da derivada primeira	94
B	Sobre a solução numérica da equação de Thomas-Fermi	95
C	Mudança de variável na integral de Coulomb	99
D	Artigos publicados em revistas	102

Introdução

Para sistemas que são constituídos por muitas partículas, elétrons e núcleos, encontra-se em diversos livros de mecânica quântica básica¹⁻⁵ a equação de Schrödinger que descreve este sistema. Sendo esta dada por

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano para o sistema, ψ é a função de onda, \mathbf{r} é referente à todas as coordenadas eletrônicas, \mathbf{R} é referente à todas as coordenadas nucleares e E a energia total do sistema.

Sendo o hamiltoniano, em unidades atômicas (ua), dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i}{|\mathbf{r}_{ij}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_{ik}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{Z_i Z_k}{|\mathbf{R}_{ik}|} \quad (2)$$

sendo os dois primeiros termos referentes às energias cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente, e os outros três referentes às energias de interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. O operador ∇^2 representa a segunda derivada e Z_p a carga nuclear do p -ésimo núcleo. Uma aproximação que facilita a solução desta equação foi proposta por Born e Oppenheimer em 1927,⁶ onde estes separaram o movimento nuclear do eletrônico considerando-se que devido diferença de massa os elétrons se moverão muito mais rápido que os núcleos. Sendo assim, para cada configuração nuclear os elétrons sempre estarão em equilíbrio.

Um dos métodos aproximados para se resolver a equação de Schrödinger para a parte eletrônica é o método de Hartree-Fock^{7,8} no qual supõe-se que a função de onda total é dada pelo produto das função de onda de um elétron (produto de Hartree) e resolve-se a equação de Schrödinger para um elétron movendo-se no potencial médio gerado por todos os outros elétrons, repetindo-se este processo para cada elétron do sistema a quantidade necessária de vezes para que a função de onda e/ou a energia não se altere significativamente. Uma outra forma de representação da função de onda total, dada pelo determinante das funções de onda de um elétron, que leva em consideração o princípio da antissimetria foi proposta por Slater.⁹ Outra representação, que será utilizada em alguns momentos nesta dissertação, é dada pela combinação linear de funções que satisfaçam a equação de Schrödinger.

O estudo da estrutura eletrônica é importante para o entendimento das propriedades da matéria: seja para a obtenção da configuração estrutural de moléculas e sólidos e/ou para a obtenção da energia dos mesmos; para o entendimento de como se dá a interação entre dois

ou mais compostos; a estrutura eletrônica também permite a previsão de processos químicos e físicos; permite a simulação computacional de situações difíceis de se observar experimentalmente. O entendimento dos variados métodos de se resolver a equação de Schrödinger além de ser o primeiro passo para o entendimento do funcionamento de softwares e para a liberdade de se desenvolver programas próprios. Além disso possibilita o desenvolvimento de novos métodos bem como a possibilidade de contribuir conceitualmente com os métodos já existentes.

Na presente dissertação serão discutidos alguns métodos: o de Hartree-Fock-Roothan; o método de Hylleraas; o método de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac e o método de Khon-Sham. Além disto é apresentada uma contribuição teórica no que diz respeito às condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas e outra contribuição na área de modelagem onde o método de Khon-Sham foi utilizado para se calcular propriedades eletrônicas e estruturais de pequenos clusters de ouro. Ao longo deste trabalho foram publicados três artigos, citados nos capítulos que são referentes a estes.

Bibliografia

- [1] PAULING, Linus; WILSON, Edgar Bright. **Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry**. New York: The McGraw-Hill Book Co., 1935.
- [2] BRAGA, João Pedro. **Fundamentos de Química Quântica**. Viçosa: Editora UFV, 2007.
- [3] SZABO, Attila, OSTLUND, Neil S. **Modern Quantum Theory: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: Macmillan, 1982.
- [4] JENSEN, Frank. **Introduction to computational chemistry**. 2 ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2007.
- [5] GRIFFITHS, David J. **Introduction to Quantum Mechanics**. New Jersey: Prentice Hall, 1995.
- [6] BORN, Max; OPPENHEIMER, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, 389, 20, 457–484, 1927.
- [7] HARTREE, Douglas Rayner. **The calculation of atomic structures**. New York: John Wiley and Sons, 1957.
- [8] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **Fundamentals of quantum mechanics**. Mir Publishers: Moscow, 1978
- [9] SLATER, John C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, 34, 10, p. 1293–1322, 1929.

Capítulo 1

Equação de Hartree-Fock-Roothaan

1.1 Introdução

Em 1923, foi publicado na revista Nature a aula ministrada por Niels Bohr na ocasião de ter ganhado o prêmio Nobel em 1922.¹ Nesta aula ele inicia definindo a constituição do átomo mais recente na época: constituído por um núcleo de carga positiva possuindo a maior parte da massa do átomo e por elétrons de carga negativa de massa muito menor que se posicionam à uma distância muito grande do núcleo. Baseando-se nisso pode-se supor que o movimento dos elétrons em torno do núcleo é similar ao movimento planetário de nosso sistema solar. Entretanto, Bohr aponta que em um sistema planetário o mesmo é alterado permanentemente por qualquer influência externa e os átomos, após serem perturbados, sempre voltam ao mesmo estado inicial. Esta observação deixa claro que um tratamento utilizando-se somente da mecânica clássica não fornece um modelo satisfatório. Bohr aponta também que o trabalho de Lorentz, apesar de explicar o efeito Zeeman baseando-se no fato de que os elétrons oscilam harmonicamente em torno de uma posição de equilíbrio, fornece um modelo no qual o átomo emitiria radiação continuamente até o momento em que o elétron colidisse com o núcleo.

Visto que a física clássica não permitia uma descrição aceitável para a estrutura do átomo, em 1913 Bohr publicou um artigo no qual ele utiliza os resultados de Plank e Einstein para o modelo da estrutura atômica.² Sendo assim, ele parte de duas suposições: de que existem estados estacionários, sendo que o movimento do sistema consiste na transição completa de um estado estacionário para outro e que na transição entre dois estados pode haver emissão de radiação.

Em 1926, Erwin Schrödinger publicou um artigo no qual ele desenvolve uma formulação ondulatória para tratar átomos e moléculas.³ Na introdução de seu artigo ele aponta algumas vantagens deste modelo. Dentre elas o fato de que as leis de movimento e as condições quânticas são obtidas simultaneamente do princípio hamiltoniano e que os resultados experimentais estão em maior acordo com os resultados obtidos por este novo formalismo.

Hartree obteve um conjunto de equações ao se considerar a solução da equação de Schrödinger como um produto de funções de um elétron, mas que não levava em conta a energia de troca. Após o trabalho de Hartree, Fock resolveu este problema ao se tratar variacionalmente

a equação de Schrödinger levando em conta a simetria das funções de onda. A solução de Fock juntamente com seus apontamentos sobre o desenvolvimento de Hartree estão no livro “Fundamentals of quantum mechanics”, escrito por Fock.⁵ Esta última versão da equação ficou conhecida como equação de Hartree-Fock. Entretanto, resolver estas equações é um problema matemático difícil. Roothaan propôs, então, um método para simplificar o problema no qual expande-se a função de onda em uma combinação linear de orbitais atômicos.⁶ Neste tratamento o problema se resume a resolver um problema algébrico de autovalores e autovetores.

No presente capítulo será deduzida as equações de Hartree-Fock-Roothaan a partir da energia de um estado eletrônico e então esta será resolvida para o átomo de hélio unidimensional, como feito por Harriss e Rioux.⁷

1.2 O método autoconsistente

A energia de um elétron no i -ésimo estado quântico de um sistema com camadas fechadas pode ser representada em termos da componente análoga à do átomo de hidrogênio, da integral de Coulomb e da integral de troca:

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.1)$$

No qual j correspondem ao j -ésimo estado quântico e N o número total de elétrons no sistema. Explicitando as integrais, tem-se:

$$\epsilon_i = \langle \psi_i(1) | \hat{H}(1) | \psi_i(1) \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} (2 \langle \psi_i(1)\psi_i(1) | \psi_j(2)\psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1)\psi_j(1) | \psi_j(2)\psi_i(2) \rangle) \quad (1.2)$$

onde $1 = r_1, 2 = r_2$. Definindo-se:

$$\langle \psi_i(a)\psi_i(a) | \psi_j(b)\psi_j(b) \rangle = \left\langle \psi_i(a)\psi_j(b) \left| \frac{1}{r_{ab}} \right| \psi_i(a)\psi_j(b) \right\rangle \quad (1.3)$$

$$\langle \psi_i(a)\psi_j(a) | \psi_i(b)\psi_j(b) \rangle = \left\langle \psi_i(a)\psi_j(b) \left| \frac{1}{r_{ab}} \right| \psi_j(a)\psi_i(b) \right\rangle \quad (1.4)$$

e sendo,

$$\hat{H}(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (1.5)$$

onde \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , μ a massa reduzida e e a carga do elétron. Pode-se expandir as funções ψ em um conjunto de base, como representado abaixo:

$$\psi_i = \sum_r c_r^i \phi_r^i \quad (1.6)$$

onde r denota a r -ésima função de base e o r -ésimo coeficiente da base referente ao i -ésimo estado quântico. Definindo $\psi_i^* = \sum_k c_k^{i*} \phi_k^{i*}$, $\psi_i = \sum_l c_l^i \phi_l^i$, $\psi_j^* = \sum_m c_m^{j*} \phi_m^{j*}$ e $\psi_j = \sum_n c_n^j \phi_n^j$, tem-se que

$$\begin{aligned} \epsilon_i = & \sum_k \sum_l c_k^{i*} c_l^i \langle \phi_k^i(1) | \hat{H}(1) | \phi_l^i(1) \rangle + \\ & + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_k \sum_l \sum_m \sum_n c_k^{i*} c_m^{j*} c_l^i c_n^j (2 (\phi_k^i(1) \phi_l^i(1) | \phi_m^j(2) \phi_n^j(2)) - (\phi_k^i(1) \phi_n^j(1) | \phi_m^j(2) \phi_l^i(2))) \end{aligned} \quad (1.7)$$

Aplicando o método variacional em relação aos coeficientes do i -ésimo estado de modo que a energia seja estacionária, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_k^i} = & 2 \sum_l c_l^i \langle \phi_k^i(1) | \hat{H}(1) | \phi_l^i(1) \rangle + \\ & + 2 \sum_{j=1}^{N/2} \sum_l \sum_m \sum_n c_m^{j*} c_l^i c_n^j (2 (\phi_k^i(1) \phi_l^i(1) | \phi_m^j(2) \phi_n^j(2)) - (\phi_k^i(1) \phi_n^j(1) | \phi_m^j(2) \phi_l^i(2))) = 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Derivando-se com relação ao k -ésimo coeficiente, c_1 por exemplo, ambos os coeficientes k e l resultam neste coeficiente e é por esta razão que tem-se a multiplicação por dois. Como exemplo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_1^1} \left(c_1^1 c_1^1 \langle \phi_1^1(1) | \hat{H}(1) | \phi_1^1(1) \rangle + 2c_1^1 c_2^1 \langle \phi_1^1(1) | \hat{H}(1) | \phi_2^1(1) \rangle + c_2^1 c_2^1 \langle \phi_2^1(1) | \hat{H}(1) | \phi_2^1(1) \rangle \right) = \\ 2c_1^1 \langle \phi_1^1(1) | \hat{H}(1) | \phi_1^1(1) \rangle + 2c_2^1 \langle \phi_1^1(1) | \hat{H}(1) | \phi_2^1(1) \rangle = 2 \sum_l c_l^1 \langle \phi_1^1(1) | \hat{H}(1) | \phi_l^1(1) \rangle \end{aligned} \quad (1.9)$$

Entretanto é necessário que haja a restrição de que a função esteja normalizada. Ou seja,

$$I = \lambda \sum_k \sum_l c_k^{i*} c_l^i \langle \phi_k^i(1) | \phi_l^i(1) \rangle \quad (1.10)$$

Logo,

$$\frac{\partial I}{\partial c_k^i} = 2\lambda \sum_l c_l^i \langle \phi_k^i(1) | \phi_l^i(1) \rangle = 0 \quad (1.11)$$

Sendo assim, tem-se pelo método dos multiplicadores de Lagrange que

$$\sum_l c_l^i \langle \phi_k^i(1) | \hat{H}(1) | \phi_l^i(1) \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_l \sum_m \sum_n c_m^{j*} c_l^i c_n^j \left(2 \langle \phi_k^i(1) \phi_l^i(1) | \phi_m^j(2) \phi_n^j(2) \rangle - \langle \phi_k^i(1) \phi_n^j(1) | \phi_m^j(2) \phi_l^i(2) \rangle \right) = \lambda \sum_l c_l^i \langle \phi_k^i(1) | \phi_l^i(1) \rangle \quad (1.12)$$

Rearranjando:

$$\sum_l (F_{kl} - \lambda S_{kl}) c_l^i = 0 \quad (1.13)$$

Para $k = 1, 2, 3, \dots$ e notando também que haverá uma equação análoga para cada estado eletrônico. Onde

$$F_{kl} = \langle \phi_k^i(1) | \hat{H}(1) | \phi_l^i(1) \rangle + \sum_j \sum_m \sum_n 2c_m^{j*} c_n^j \left((kl|mn) - \frac{1}{2} (kn|ml) \right) \quad (1.14)$$

e

$$S_{kl} = \langle \phi_k^i(1) | \phi_l^i(1) \rangle \quad (1.15)$$

Definindo,

$$P_{mn} = 2 \sum_j c_m^{j*} c_n^j \quad (1.16)$$

e

$$H_{kl} = \langle \phi_k^i(1) | \hat{H}(1) | \phi_l^i(1) \rangle \quad (1.17)$$

Ter-se-á:

$$F_{kl} = H_{kl} + \sum_m \sum_n P_{mn} \left((kl|mn) - \frac{1}{2} (kn|ml) \right) \quad (1.18)$$

Assim, derivou-se a equação de Hartree-Fock-Roothaan a partir da energia de um estado eletrônico e deve-se resolver esta por autoconsistência.

1.3 Solução da equação de Hartree-Fock-Roothaan para o átomo de Hélio

A solução para o átomo de Hélio no estado fundamental e com a função de onda sendo combinação de duas funções de base será desenvolvida nessa seção. Para este caso particular

os parâmetros usados serão $N = 2$, $k = l = m = n = 2$ e $j = 1$ devido ao fato de no átomo de hélio no estado fundamental haver somente um estado ocupado. Portanto,

$$\psi_1 = 1s = c_1^1 \phi_1 + c_2^1 \phi_2 \quad (1.19)$$

Reescrevendo (1.14) de acordo com os parâmetros utilizados:

$$F_{kl} = \langle \phi_k(1) | \hat{H}(1) | \phi_l(1) \rangle + \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \mathbf{P}_{mn} \left((kl|mn) - \frac{1}{2} (kn|ml) \right) \quad (1.20)$$

Teremos:

$$F_{11} = \langle 11 \rangle + P_{11} \left((11|11) - \frac{1}{2} (11|11) \right) + P_{12} \left((11|12) - \frac{1}{2} (12|11) \right) + P_{21} \left((11|21) - \frac{1}{2} (11|21) \right) + P_{22} \left((11|22) - \frac{1}{2} (12|21) \right) \quad (1.21)$$

$$F_{12} = \langle 12 \rangle + P_{11} \left((12|11) - \frac{1}{2} (11|12) \right) + P_{12} \left((12|12) - \frac{1}{2} (12|12) \right) + P_{21} \left((12|21) - \frac{1}{2} (11|22) \right) + P_{22} \left((12|22) - \frac{1}{2} (12|22) \right) \quad (1.22)$$

$$F_{21} = \langle 21 \rangle + P_{11} \left((21|11) - \frac{1}{2} (21|11) \right) + P_{12} \left((21|12) - \frac{1}{2} (22|11) \right) + P_{21} \left((21|21) - \frac{1}{2} (21|21) \right) + P_{22} \left((21|22) - \frac{1}{2} (22|21) \right) \quad (1.23)$$

$$F_{22} = \langle 22 \rangle + P_{11} \left((22|11) - \frac{1}{2} (21|12) \right) + P_{12} \left((22|12) - \frac{1}{2} (22|12) \right) + P_{21} \left((22|21) - \frac{1}{2} (21|22) \right) + P_{22} \left((22|22) - \frac{1}{2} (22|22) \right) \quad (1.24)$$

Sendo a matriz \mathbf{P} ,

$$\mathbf{P} = 2 \begin{bmatrix} c_1^1 c_1^1 & c_1^1 c_2^1 \\ c_2^1 c_1^1 & c_2^1 c_2^1 \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

Como somente um único estado foi considerado para as funções de onda pode-se omitir o índice j e fazer $c_n^j = c_n$, por exemplo. Sendo assim, reescreve-se para F_{11} :

$$\begin{aligned}
F_{11} &= \langle 11 \rangle + 2c_1^2 \left((11|11) - \frac{1}{2} (11|11) \right) + 2c_1c_2 \left((11|12) - \frac{1}{2} (12|11) \right) + \\
&+ 2c_2c_1 \left((11|21) - \frac{1}{2} (11|21) \right) + 2c_2^2 \left((11|22) - \frac{1}{2} (12|21) \right) = \\
&= \langle 11 \rangle + c_1^2 (11|11) + 2c_1c_2 (11|12) + 2c_2^2 \left((11|22) - \frac{1}{2} (12|21) \right)
\end{aligned} \tag{1.26}$$

De (1.13), ao se considerar todos os valores possíveis para o índice k , obtém-se:

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \tag{1.27}$$

Desenvolvendo para o exemplo considerado, onde $k = l = 2$, tem-se:

$$\begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon S_{11} & F_{12} - \varepsilon S_{12} \\ F_{21} - \varepsilon S_{21} & F_{22} - \varepsilon S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0 \tag{1.28}$$

Note que a equação (1.13) é geral para quaisquer que sejam a quantidade de estados analisados e de bases, sendo a diferença para sistemas com mais de um estado ocupado que nestes casos ter-se-á uma equação análogo para cada estado.

Para solução deste problema pode-se considerar duas funções unidimensionais⁷:

$$\phi_1(x) = 2xe^{-x} \tag{1.29}$$

e

$$\phi_2(x) = \sqrt{32}xe^{-2x} \tag{1.30}$$

A escolha para estas duas funções é justificada pelo argumento de que estas representam funções para átomos de um elétron submetidos com cargas nucleares de +1 e +2 respectivamente, devido aos expoentes 1 e 2. Como no átomo de He há uma blindagem da carga nuclear, a carga efetiva que um elétron sentirá será algo entre +1 e +2 e sendo assim é razoável assumir a combinação linear destas duas funções.

Utilizando-se estas duas funções de base obtém-se para a energia o valor de $-2,8420$ ua e os coeficientes obtidos por meio da solução por autoconsistência os coeficientes obtidos são $c_1^1 = -0,1602$ e $c_2^1 = -0,86192$, utilizando-se valores iniciais de $c_1^1 = 0$ e $c_2^1 = 1$. O resultado obtido com este tratamento possui um erro relativo de aproximadamente 0,0212 se comparado com o valor exato de $-2,9036$ ua, obtido por Nakashima e Nakatsuji⁸ utilizando-se o método “free iterative complement interaction”.

Apesar do argumento físico para a escolha das funções de base (1.29) e (1.30), a inclusão de mais funções nesta irá refinar os resultados. Outro ponto observado é que independentemente das condições iniciais para os coeficientes o resultado sempre será o mesmo. A seguir é apresentada uma tabela com os valores dos coeficientes e energias ao longo das iterações:

Tabela 1.1: Valores dos coeficientes e energia ao longo das iterações

iteração	c_1	c_2	J (ua)	Energia (ua)
1	0	1	1,1807	-2,8384
2	-0,1363	-0,8830	1,1399	-2,8419
3	-0,1569	-0,8649	1,1334	-2,8420
4	-0,1597	-0,8623	1,1325	-2,8420
5	-0,1601	-0,8620	1,1323	-2,8420
6	-0,1602	-0,8619	1,1323	-2,8420
7	-0,1602	-0,8619	1,1323	-2,8420
8	-0,1602	-0,8619	1,1323	-2,8420
9	-0,1602	-0,8619	1,1323	-2,8420
10	-0,1602	-0,8619	1,1323	-2,8420

Percebe-se que ao longo da iteração os valores da integral de Coulomb decaíram, o que representa a minimização da repulsão eletrônica. A minimização da repulsão eletrônica acarreta a minimização da energia. Notando-se que esta converge já na terceira iteração.

Fazendo $\phi_2(x) = \sqrt{13,5}xe^{-1,5x}$ o resultado para a energia passa a ser de $-2,7625$ ua, menos preciso que o anterior e para $\phi_2(x) = \sqrt{108}xe^{-3x}$ a energia é $-2,7599$ ua, ainda menos preciso. Com base nos argumentos apresentados anteriormente com relação à escolha dos expoentes das funções ϕ pode-se notar porque estes resultados não são bons frente ao anterior. A carga nuclear efetiva do átomo de He é de aproximadamente $1,6875^9$, ou seja, o expoente de $1,5$ não faz sentido e o expoente referente à carga 3 está mais distante da carga nuclear efetiva do que o expoente referente à carga 2.

Como as funções utilizadas na base representam funções para os átomos de H e He^+ , pode-se fazer uma comparação para as densidades de probabilidade destas com a do átomo de He unidimensional.

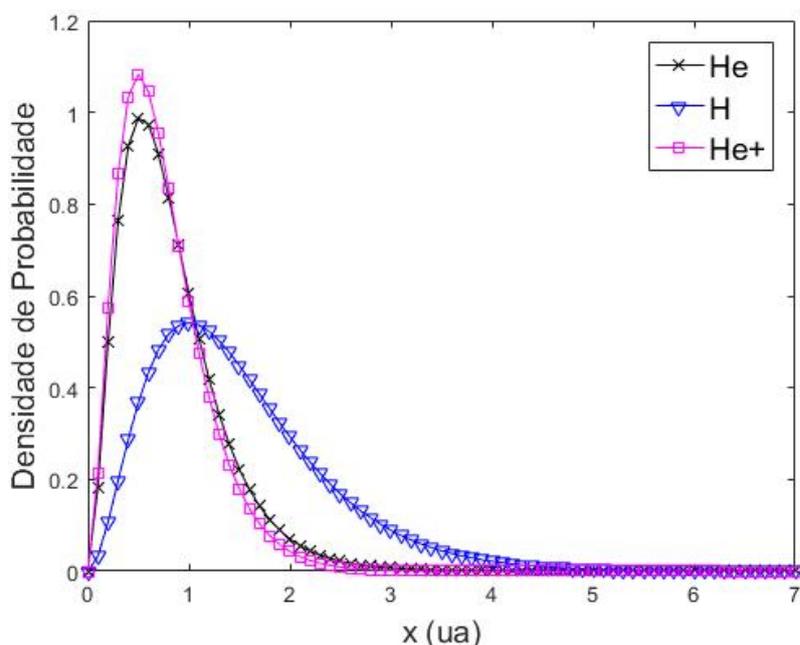


Figura 1.1: Densidades de probabilidade para os átomos de H , He e He^+

Observa-se que a condição inicial para os coeficientes faz com que os dois elétrons do átomo de He sejam colocados no orbital do He^+ . Ao se otimizar os coeficientes ocorre um alargamento da função de densidade de probabilidade. Ou seja, a otimização promove um alargamento da região do espaço onde pode-se encontrar os elétrons e por isso ameniza o efeito de repulsão eletrônica entre estes, o que foi observado numericamente na tabela 3.1. Nota-se também um deslocamento do máximo para a direita, o que implica que para minimizar a repulsão eletrônica os elétrons se afastam um pouco do núcleo.

Tendo em vista que o elemento de matriz $\langle 22 \rangle$ é referente à energia do íon de He pode-se calcular a energia de ionização do He :

$$E_i = E_{He^+} - E_{He} = -2,0000 - (-2,8420) = 0,8420 \text{ ua} \approx 22,9120 \text{ eV} \quad (1.31)$$

O resultado experimental para a energia de ionização é de $24,587 \text{ eV}^{10}$. Ou seja, obteve-se um erro relativo de $0,0791$.

1.4 Conclusões

No presente capítulo foi deduzida a equação de Hartree-Fock-Roothaan utilizando-se a energia de um estado eletrônico e o método dos multiplicadores de Lagrange. Mesmo o pro-

blema do hélio em uma dimensão sendo um modelo simplificado, o resultado contém 2,12% de erro. Tendo em vista a simplicidade das funções de base utilizada e o fato de terem sido utilizadas apenas duas, o resultado é bastante satisfatório.

Foram propostas duas outras funções para $\phi_2(x)$ de modo a observar alterações no resultado e tanto para a variação do expoente para mais ou menos, em relação à (1.30), os resultados divergiram mais do valor exato. De fato, a escolha baseada nas soluções para átomos com cargas nucleares logo acima e abaixo da carga nuclear efetiva do átomo de hélio é a que faz mais sentido físico.

Utilizando-se o elemento de matriz referente à energia do íon He^+ e na energia determinada resolvendo-se a equação de Hartree-Fock-Roothaan também é possível calcular a energia de ionização com um erro de 7,91%, que também é um resultado muito bom levando-se em conta a simplicidade na modelação do problema.

Portanto o modelo do átomo de hélio unidimensional se mostrou bastante satisfatório e fácil de ser aplicado, podendo assim ser ensinado em cursos iniciais de mecânica quântica.

Bibliografia

- [1] BOHR, Niels. The structure of the atom. **Nature**, 112, 2801, 29–44, 1923.
- [2] BOHR, Niels. XXXVII. On the constitution of atoms and molecules. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, 26, 153, 476–502, 1913.
- [3] SCHRÖDINGER, Erwin. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical review**, 28, 6, 1049–1070, 1926.
- [4] HARTREE, Douglas Rayner. **The calculation of atomic structures**. New York: John Wiley and Sons, 1957.
- [5] FOCK, Vladimir Aleksandrovich. **Fundamentals of quantum mechanics**. Mir Publishers: Moscow, 1978
- [6] Roothaan, Clemens Carel Johannes. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of modern physics**, 23, 2, 69–89, 1951.
- [7] HARRISS, Donald K.; RIOUX, Frank. Roothaan's method in one-dimension. **Journal of Chemical Education**, 58, 8, 618–619, 1981.
- [8] NAKASHIMA, Hiroyuki; NAKATSUJI, Hiroshi. Solving the Schrödinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method. **The Journal of chemical physics**, 127, 22, 224104-1–224104-14, 2007.
- [9] BRAGA, João Pedro. **Fundamentos de Química Quântica**. Viçosa: Editora UFV, 2007.
- [10] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. Disponível em <<http://cccbdb.nist.gov/ie2x.asp?casno=7440597>>. Acesso em 3 fev 2017.

Capítulo 2

O método de Hylleraas para átomos de dois elétrons

2.1 Introdução

Egil A. Hylleraas publicou, entre 1928 e 1930, uma série de três artigos¹⁻³ em que trata da mecânica quântica de átomos de dois elétrons. Resultados extremamente precisos, com um desenvolvimento relativamente simples, podem ser obtidos por essa abordagem. A correlação entre os elétrons é introduzida de forma explícita na função de onda, considerando não somente as coordenadas elétron-núcleo mas também a coordenada relativa entre os elétrons. Ao escalonar a função de onda Hylleraas simplifica consideravelmente o cálculo variacional, pois o parâmetro variacional aparece na forma quadrática e linear, ao contrário da forma exponencial. A versão em inglês do trabalho de E. A. Hylleraas pode ser encontrada nas referências.^{4,5}

A história da mecânica quântica de átomos de dois elétrons é contada pelo próprio Hylleraas no excelente artigo autobiográfico, *Reminiscences from the Early Quantum Mechanics of Two-Electron Atoms*.⁶ O cálculo da energia de átomos de dois elétrons foi um teste crucial para dar credibilidade à mecânica quântica, pois resultados corretos já haviam sido obtidos para o átomo de hidrogênio por E. Schrödinger no seu trabalho original da mecânica ondulatória^{7,8} e por W. Pauli usando a mecânica matricial.^{9,10} Era natural que se perguntasse como seriam os resultados para átomos de dois elétrons e essa era a pergunta que E.A. Hylleraas tentava responder.

O presente texto, publicado originalmente na revista *Química Nova*,¹¹ é baseado nos trabalhos originais de Hylleraas, com a intenção de tornar esses trabalhos mais acessíveis para estudantes de graduação. Após uma introdução teórica do hamiltoniano nas coordenadas de Hylleraas, o cálculo da energia do átomo de hélio é realizado com uma, duas, três e seis funções de base, como tratado originalmente. O cálculo das integrais nessas coordenadas é feito, com exemplos em uma dimensão, para *ilustrar* integrais mais elaboradas, resumidas nas equações de Chandrasekhar-Herzberg.¹² As energias calculadas serão comparadas com os resultados estabelecidos em 1966 por Frankowski e Pekeris¹³ que obteve o resultado, $E = -2,903\,724\,377$ ua, com todos algarismos significativos.

Para efeito de comparação com o trabalho original, toma-se a energia de referência

em $E = -2,9037$ ua, pois os cálculos em 1929 foram feitos nessa precisão. Entretanto, um resultado para 140 funções de base será discutido e comparado com o trabalho de Frankowski e Pekeris. Os métodos numéricos aqui apresentados são acessíveis a um estudante de graduação, possibilitando de forma simples a reprodução do trabalho original de Egil A. Hylleraas.

2.2 Coordenadas de Hylleraas e elementos de matriz

Com as coordenadas cartesianas dos dois elétrons denotadas por (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) , r_1 e r_2 as distâncias dos elétrons ao núcleo e r_{12} a distância entre os elétrons, Hylleraas define as novas coordenadas,

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} + \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \\ t &= r_1 - r_2 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} - \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \\ u &= r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \end{aligned} \quad (2.1)$$

transformando, assim, um problema originalmente em seis coordenadas para três coordenadas relativas. O cálculo do hamiltoniano nessas novas coordenadas requer uma transformação de coordenadas, seguindo uma lógica análoga à apresentada em textos básicos de química teórica.^{14,15} Nas coordenadas de Hylleraas o hamiltoniano tem a forma,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right) - \frac{4s}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{4t}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{2}{u} \frac{\partial}{\partial u} \\ &- 2 \frac{s}{u} \left(\frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial s \partial u} - 2 \frac{t}{u} \left(\frac{u^2 - s^2}{s^2 - t^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial t \partial u} - 4Z \frac{s}{s^2 - t^2} + \frac{1}{u} \end{aligned} \quad (2.2)$$

com o elemento de volume igual a, $dv = u(s^2 - t^2) ds dt du$, com $0 \leq t \leq u \leq s \leq \infty$.

Os autovalores da equação de Schrödinger, $\hat{H}\psi = E\psi$, serão determinados pelo método variacional linear. Nesse método a função de onda total ψ é expandida nas funções de base, f_i , na forma $\psi = \sum_i^n c_i f_i$ e os coeficientes são otimizados para minimizar a energia total, isto é, procura-se satisfazer a condição $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$, ($i = 1, \dots, n$). Procurar a solução não trivial desse mínimo é equivalente a estabelecer as raízes do determinante, $|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$, com $H_{ij} = \int f_i \hat{H} f_j dv$ e $S_{ij} = \int f_i f_j dv$. Para n funções de base as matrizes simétricas envolvidas terão dimensão $n \times n$, podendo-se dizer que o problema foi representado em n funções de base, ou seja, um problema de n estados. Para maiores detalhes do método variacional linear o leitor deve consultar livros básicos de mecânica quântica.¹⁵

Por ser o problema linear, constantes comuns, como no elemento de volume ou nas funções de base, não precisam ser consideradas. Para se estabelecer os elementos de matriz

do hamiltoniano na base desenvolve-se a expressão, $\int f_j \hat{H} f_i dv + \int f_i \hat{H} f_j dv$. Ao se usar a condição de contorno da função de onda juntamente com a propriedade hermitiana do operador, retira-se¹⁴

$$\begin{aligned}
H_{ij} = & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt (u(s^2 - t^2) \left[\frac{\partial f_i}{\partial s} \frac{\partial f_j}{\partial s} + \frac{\partial f_i}{\partial t} \frac{\partial f_j}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial u} \frac{\partial f_j}{\partial u} \right] \\
& + s(u^2 - t^2) \left[\frac{\partial f_i}{\partial u} \frac{\partial f_j}{\partial s} + \frac{\partial f_i}{\partial s} \frac{\partial f_j}{\partial u} \right] \\
& + t(s^2 - u^2) \left[\frac{\partial f_i}{\partial u} \frac{\partial f_j}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial t} \frac{\partial f_j}{\partial u} \right] \\
& - (4Zsu + t^2 - s^2) f_i f_j)
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Para uso posterior, define-se

$$\begin{aligned}
M_{ij} = & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left(u(s^2 - t^2) \left[\frac{\partial f_i}{\partial s} \frac{\partial f_j}{\partial s} + \frac{\partial f_i}{\partial t} \frac{\partial f_j}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial u} \frac{\partial f_j}{\partial u} \right] \right. \\
& + s(u^2 - t^2) \left[\frac{\partial f_i}{\partial u} \frac{\partial f_j}{\partial s} + \frac{\partial f_i}{\partial s} \frac{\partial f_j}{\partial u} \right] \\
& \left. + t(s^2 - u^2) \left[\frac{\partial f_i}{\partial u} \frac{\partial f_j}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial t} \frac{\partial f_j}{\partial u} \right] \right)
\end{aligned} \tag{2.4}$$

$$L_{ij} = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt ((4Zsu + t^2 - s^2) f_i f_j) \tag{2.5}$$

e,

$$N_{ij} = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt (u(s^2 - t^2) f_i f_j) \tag{2.6}$$

observando que os elementos de matriz da energia cinética são dados por M_{ij} , da energia potencial por $-L_{ij}$ enquanto os elementos de matriz da integral de superposição equivalem a N_{ij} . O elementos de matriz do hamiltoniano total serão, por conseguinte, equivalentes a $H_{ij} = M_{ij} - L_{ij}$. A notação usada para as matrizes de energia cinética, energia potencial e integral de superposição é a mesma do trabalho original.

As três matrizes **M**, **L** e **N** serão utilizadas no cálculo da energia de átomos de dois elétrons. As funções propostas por Hylleraas² foram,

$$\psi(s, t, u) = e^{-s/2} \sum_{lmn} d_{lmn} s^l t^m u^n = \sum_{lmn} d_{lmn} f_{lmn} \tag{2.7}$$

com,

$$f_{lmn} = e^{-s/2} s^l t^m u^n \quad (2.8)$$

sendo a função de base. Os inteiros l, m, n são positivos, com m podendo assumir somente valores pares. A notação $f_{nlm} = (nlm)$, indicando os expoentes nas variáveis s, t e u , será também utilizada ao longo do presente trabalho. Por exemplo, $f_{000} = e^{-s/2}$ ou $f_{001} = e^{-s/2}u$.

2.3 Escalonando a função total

Sabendo-se que a energia cinética se escala como k^2 e a energia potencial como k , onde k é um parâmetro de mudança de escala que será otimizado para minimizar a energia posteriormente, pode-se substituir $s = ks, t = kt$ e $u = ku$, para transformar a função de onda na forma,

$$\psi(ks, kt, ku) = e^{-ks/2} \sum_n d_{lmn} (ks)^l (kt)^m (ku)^n \quad (2.9)$$

com a consequente equação secular,

$$|k^2\mathbf{M} - k\mathbf{L} - E\mathbf{N}| = 0 \quad (2.10)$$

A forma escalonada da função de onda simplifica muito o cálculo teórico, pois o parâmetro aparece no determinante e não explicitamente na função de onda, além de satisfazer implicitamente o teorema do virial.⁴

Todas as integrais envolvidas para o estabelecimento do cálculo variacional serão analíticas e do tipo,

$$[l, m, n] = \int_0^\infty \int_0^s \int_0^u e^{-s} s^l t^m u^n dt du ds = \frac{(l+m+n+2)!}{(m+1)(m+n+2)} \quad (2.11)$$

A prova dessa relação é simples, bastando observar que as passagens envolverão as integrais elementares,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-x} x^p dx &= p! \\ \int_0^b x^p dx &= \frac{b^{p+1}}{p+1} \end{aligned} \quad (2.12)$$

A generalização dos elementos de matriz para o hamiltoniano e para a integral de superposição é possível. Entretanto, antes de abordar essa generalização, ilustra-se o cálculo das integrais para alguns casos particulares.

2.4 Cálculo da energia com uma função de base

Para o problema unidimensional, com a função de base $f_{000} = e^{-s/2}$, desenvolve-se,

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^s dt (u(s^2 - t^2)) \left(\frac{\partial f_{000}}{\partial s} \right)^2 + (s^2 - t^2 - 4Zsu) f_{000}^2 \\
 &= \frac{1}{4} \int_0^\infty ds e^{-s} \int_0^s du \int_0^s dt u (s^2 - t^2) + \int_0^\infty ds e^{-s} \int_0^s du \int_0^s dt (s^2 - t^2 - 4Zsu) \quad (2.13) \\
 &= 8 - (32Z - 10)
 \end{aligned}$$

onde a relação entre a derivada da segunda e o quadrado da derivada da primeira foi utilizada, veja Anexo A, e,

$$\begin{aligned}
 N_{11} &= \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt e^{-s} u (s^2 - t^2) = \int_0^\infty ds e^{-s} \int_0^s du u \left(s^2 u - \frac{u^3}{3} \right) \\
 &= \int_0^\infty ds e^{-s} \int_0^s du \left(s^2 u^2 - \frac{u^4}{3} \right) = \frac{4}{15} \int_0^\infty e^{-s} s^5 ds = \frac{4 \times 5!}{15} \quad (2.14) \\
 &= 32
 \end{aligned}$$

mostrando que, para o caso do átomo de hélio ($Z = 2$), $\mathbf{M}=8$, $\mathbf{L}=(32 \times 2 - 10)=54$, $\mathbf{N}=32$. Portanto, de acordo com a equação geral (2.10), tem de se resolver a equação $k^2 8 - k 54 - 32E = 0$, ou

$$E = \frac{k^2 8 - k 54}{32} \quad (2.15)$$

O mínimo da energia em relação ao parâmetro variacional, $\frac{dE}{dk} = 0$, fornece $k_{min} = \frac{27}{8}$ e por conseguinte $E(k_{min}) = -2,8477$ ua.

Esse resultado é igual a $E = -(2 - \frac{5}{16})^2 = -(1,6875)^2 = -2,8477$ ua, como obtido em livros básicos de mecânica quântica.¹⁵ Entretanto, enfatiza-se que o caminho aqui apresentado, seguindo o trabalho de Hylleraas, simplifica consideravelmente os cálculos, pois o parâmetro variacional aparece como k^2 e k , e não no exponencial da função de onda, como já enfatizado. Observa-se que o significado de $\frac{k}{2}$ é o mesmo de Z_{ef} , a carga atômica efetiva.

2.5 As equações de Chandrasekhar-Herzberg

Expressões analíticas para as matrizes \mathbf{M} , \mathbf{L} e \mathbf{N} são possíveis para qualquer conjunto de expoentes l, m, n na função de base $f_{lmn} = e^{-s/2} s^l t^m u^n$. O caso geral pode ser encontrado no

trabalho original de Hylleraas, mas de uma forma mais didática no trabalho de Chandrasekhar e Herzberg.¹²

Definindo-se, $a_0 = l_i + l_j$, $a_1 = l_i + l_j + 1$, $a_2 = l_i + l_j + 2$, $a_3 = l_i + l_j - 1$, $a_4 = l_i + l_j - 2$, com expressões semelhantes para m (letra b) e n (letra c) tem-se,

$$\begin{aligned}
M_{ij} &= (l_i l_j - m_i m_j + l_i n_j + n_i l_j - m_i n_j - m_j n_i)[a_0, b_0, c_1] \\
&- 0,5(l_i + l_j + n_i + n_j)[a_1, b_0, c_1] - (n_i n_j + l_i n_j + n_i l_j)[a_0, b_2, c_4] \\
&+ (n_i n_j + m_i n_j + m_j n_i)[a_2, b_0, c_3] + 0,5(l_i + l_j)[a_3, b_2, c_1] \\
&+ 0,5(n_i + n_j)[a_1, b_2, c_3] - l_i l_j[a_4, b_2, c_1] + m_i m_j[a_2, b_4, c_1] \\
&+ 0,25[a_2, b_0, c_1] - 0,25[a_0, b_2, c_1]
\end{aligned} \tag{2.16}$$

$$L_{ij} = 4Z[a_1, b_0, c_1] - [a_2, b_0, c_0] + [a_0, b_2, c_1] \tag{2.17}$$

$$N_{ij} = [a_2, b_0, c_1] - [a_0, b_2, c_1] \tag{2.18}$$

com $[a, b, c]$ já definido. No que se segue essas três equações serão denominadas de relações de Chandrasekhar-Herzberg. A prova dessas relações envolve uma álgebra trabalhosa e longa, com utilização do resultado da equação (2.11).

Para um exemplo da aplicação das relações de Chandrasekhar-Herzberg considera-se o cálculo do elemento de matriz N_{11} , como desenvolvido na equação (2.14). Nesse caso, $l_1 = m_1 = n_1 = l_2 = m_2 = n_2 = 0$ e,

$$N_{11} = [2, 0, 1] - [0, 2, 1] = \frac{5!}{3} - \frac{5!}{3 \times 5} = 40 - 8 = 32 \tag{2.19}$$

confirmando o resultado feito diretamente por integração, equação (2.14). Os elementos de matriz podem ser calculados de forma análoga. Um programa geral para calcular essas matrizes conterà por volta de 20 comandos, como desenvolvido pelos autores do presente artigo.

2.6 Solução para duas funções base

As três matrizes necessárias para o cálculo variacional na base $\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u\}$ são dadas por,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 8 & 25 \\ 25 & 128 \end{pmatrix} \quad \mathbf{L} = \begin{pmatrix} 54 & 208 \\ 208 & 1012 \end{pmatrix} \quad \mathbf{N} = \begin{pmatrix} 32 & 140 \\ 140 & 768 \end{pmatrix} \tag{2.20}$$

o que pode ser confirmado pelas equações de Chandrasekhar-Herzberg. Pela equação básica deve-se resolver o determinante,

$$\left| k^2 \begin{pmatrix} 8 & 25 \\ 25 & 128 \end{pmatrix} - k \begin{pmatrix} 54 & 208 \\ 208 & 1012 \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} 32 & 140 \\ 140 & 768 \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (2.21)$$

Uma solução analítica desse problema de dois estados pode ser desenvolvida, resolvendo-se o problema quadrático em E ,

$$4976E^2 - (3240k^2 - 15616k)E + (399k^4 - 4608k^3 + 11384k^2) = 0 \quad (2.22)$$

que admite as soluções,

$$E(k) = \frac{-1952k + 405k^2 \pm 2\sqrt{6k}\sqrt{1664k^2 - 6168k + 11245}}{1244} \quad (2.23)$$

Já que k é positivo tem-se para a raiz de menor valor,

$$E(k) = \frac{-1952k + 405k^2 - 2\sqrt{6k}\sqrt{1664k^2 - 6168k + 11245}}{1244} \quad (2.24)$$

O mínimo de $E(k)$ fornece $k_{min} = 3,6994$ com $E_{min} = -2,8911\text{au}$, coincidindo com o resultado de 1929. Essas equações quadráticas não aparecem no trabalho original de Hylleraas, mas o problema certamente foi resolvido dessa maneira.

É importante observar que esse resultado analítico e simples fornece uma precisão maior do que cálculos numéricos em estrutura eletrônica. O limite Hartree-Fock para o átomo de hélio foi calculado, usando uma base de alta qualidade, e estabelecido em $E = -2,8616\text{au}$, um resultado pior do que o aqui encontrado.

2.7 Cálculo da energia com três funções de base

Para três estados com a base, $f_{000} = e^{-s/2}$, $f_{001} = ue^{-s/2}$, $f_{020} = t^2e^{-s/2}$, é necessário resolver,

$$\left| k^2 \begin{pmatrix} 8 & 25 & 48 \\ 25 & 128 & 292 \\ 48 & 292 & 1920 \end{pmatrix} - k \begin{pmatrix} 54 & 208 & 348 \\ 208 & 1012 & 2048 \\ 348 & 2048 & 8592 \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} 32 & 140 & 192 \\ 140 & 768 & 1232 \\ 192 & 1232 & 4608 \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (2.25)$$

Para esse problema pode-se escrever a equação do terceiro grau e resolvê-la pelo método de Cardano,¹⁶ mas como a expressão obtida não é trivial, decidiu-se tomar outro caminho numérico.

Desenvolvendo o determinante obtém-se,

$$f(E) = a(k)E^3 + b(k)E^2 + c(k)E + d(k) \quad (2.26)$$

com,

$$\begin{aligned} a(k) &= -12279808 \\ b(k) &= 14526464k^2 - 59882240k \\ c(k) &= -(5130752k^4 - 45141888k^3 + 93159424k^2) \\ d(k) &= 489856k^6 - 7321840k^5 + 32800768k^4 - 45246528k^3 \end{aligned} \quad (2.27)$$

A raiz desse polinômio, que será a solução do problema, foi calculada pelo método de Newton,

$$E_{n+1} = E_n - \frac{f(E)}{f'(E)} \quad (2.28)$$

com $f'(E) = \frac{df}{dE} = 3a(k)E^2 + 2b(k)E + c(k)$. Com a condição inicial de Bohr(-3,0au)^{17 16} e $k=3,69$ obteve-se $E = -2,9024\text{au}$, com apenas cinco iterações. Novamente esse resultado foi obtido por Hylleraas em 1929.^{2 2} O resultado é surpreendente: a solução de um problema com três funções de base já fornece três algarismos significativos se comparados com os exatos.¹³

2.8 O problema de seis funções de base

Hylleraas resolveu também o problema com as seis funções de base,

$$\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u, e^{-s/2}t^2, e^{-s/2}s, e^{-s/2}s^2, e^{-s/2}u^2\}$$

Para facilitar o uso da teoria apresentada e tornar o presente trabalho mais didático, são apresentadas as matrizes para essa base,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 8 & 25 & 48 & 32 & 144 & 96 \\ 25 & 128 & 292 & 135 & 800 & 700 \\ 48 & 292 & 1920 & 288 & 1920 & 1920 \\ 32 & 135 & 288 & 176 & 1056 & 672 \\ 144 & 800 & 1920 & 1056 & 8064 & 4992 \\ 96 & 700 & 1920 & 672 & 4992 & 4992 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 54 & 208 & 348 & 270 & 1620 & 1012 \\ 208 & 1012 & 2048 & 1248 & 8736 & 5952 \\ 348 & 2048 & 8592 & 2436 & 19488 & 14128 \\ 270 & 1248 & 2436 & 1620 & 11340 & 7084 \\ 1620 & 8736 & 19488 & 11340 & 90720 & 56672 \\ 1012 & 5952 & 14128 & 7084 & 56672 & 41040 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 32 & 140 & 192 & 192 & 1344 & 768 \\ 140 & 768 & 1232 & 980 & 7840 & 5040 \\ 192 & 1232 & 4608 & 1536 & 13824 & 9216 \\ 192 & 980 & 1536 & 1344 & 10752 & 6144 \\ 1344 & 7840 & 13824 & 10752 & 96768 & 55296 \\ 768 & 5040 & 9216 & 6144 & 55296 & 38400 \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Como esses cálculos eram feitos em 1929? O próprio Hylleraas responde, no seu artigo autobiográfico: os cálculos numéricos foram realizados em uma máquina de calcular Mercedes-Euclid, cuja figura pode ser apreciada em livros sobre a história da computação,¹⁸ ¹⁷ que também dava choques quando os cálculos eram realizados (... *with the faculty of giving out not only veritable acoustic waves, but even respectable shock waves*).⁶

Um programa numérico(em Matlab), de somente uma linha, pode reproduzir esse trabalho gigantesco de 1929. Se essas matrizes são substituídas no programa,

$$m=[\dots], l=[\dots], n=[\dots], f=@(k) \min(\text{eig}(k*k*m-k*l, n)), \\ km=fminsearch(f, 3), e=f(km)$$

obtém-se $k_{min} = 3,5113$ e $E_{min} = -2,9033$ ua, um resultado preciso com 4 significativos, confirmando o trabalho de 1929.

O programa apresentado se presta para qualquer dimensão. Para ilustrar, considere $m = [8], l = [54], n = [32]$, obtendo-se o resultado já calculado. Com esse mesmo programa e com as matrizes correspondentes, incluindo todos os termos na expansão até os expoentes máximos $l_{max} = 3, m_{max} = 8$ e $n_{max} = 6$, tamanho da base igual a 140, calculou-se $k_{min} = 3,983178$ e $E = -2,903724$ ua, indicando uma precisão de sete significativos. A tabela 2.1 resume os resultados dos cálculos do presente trabalho.

Tabela 2.1: Energias do átomo de hélio nas várias bases. Números em negrito indicam a precisão dos resultados.

Base	Resultado calculado	Erro/%
$\{e^{-s/2}, e^{-s/2}\}$	-2,847 656	2
$\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u\}$	-2,891 120	0,4
$\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u, e^{-s/2}t^2\}$	-2,902 432	0,04
$\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u, e^{-s/2}t^2, e^{-s/2}s, e^{-s/2}s^2, e^{-s/2}u^2\}$	-2,903 329	0,01
$\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u, e^{-s/2}t^2, \dots, e^{-s/2}s^3t^8u^6\}$	-2,903 724	0

2.9 Discussão e conclusão

O trabalho original de Hylleraas sobre o cálculo da energia no átomo de hélio foi apresentado e discutido de forma didática. Os resultados foram apresentados para as mesmas bases

empregadas em 1929 e adicionalmente com 140 funções de base.

O cálculo com um conjunto de função de base, $\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u\}$, é equivalente ao cálculo apresentado em livros textos de mecânica quântica, apesar de uma abordagem mais simples. Com a base $\{e^{-s/2}, e^{-s/2}u\}$ obtém-se um resultado analítico e simples, com uma precisão maior do que o limite Hartree-Fock para esse sistema, calculado em $E = -2,8616$ ua. Esse resultado serve também como um teste para o modelo do campo central com um determinante, empregando-se a base gaussiana. Uma base simples, como a de Hylleraas é superior a um cálculo computacional nessa aproximação, pois as funções de base de Hylleraas, ao contrário da aproximação com um determinante, levam em conta a correlação explícita entre os elétrons, ao se incluir u como variável da função de onda.

O resultado clássico de Hylleraas é obtido com três e seis estados, já fornecendo três e quatro algarismos significativos, respectivamente. Ao se aumentar o tamanho da base a precisão tende a aumentar e obteve-se sete significativos com uma base modesta, de 140 funções de base.

Para apreciar ainda melhor os resultados obtidos, calculou-se a energia do hélio pelo método MRCI, extrapolando para o limite de base completa, obtendo-se $E = -2,903784$ ua, teoricamente uma base infinita. Ainda assim o resultado com seis funções de base fornece um algarismo significativo a menos do que esse resultado com base infinita.

Cálculos foram realizados para outros átomos de dois elétrons com a mesma base de 140 termos. Para a sequência H^- , Li^+ , Be^{2+} e B^{3+} foram obtidos, respectivamente, os resultados para as energias, $-0,527750$ ua, $-7,279913$ ua, $-13,655565$ ua e $-22,030971$ ua. Todos os resultados se encontram com sete algarismos significativos.

Variações do método discutido podem ser adaptadas, como por exemplo, uma análise sensitiva das funções de base. Qual a importância relativa de cada termo na expansão seria uma pergunta fácil de se responder com o formalismo aqui apresentado. Os cálculos para os sistemas apresentados servem também para elucidar a equação apresentada por Hylleraas,
$$E = -Z^2 + \frac{5Z}{8} - 0,15744 + \frac{0,00876}{Z} - \frac{0,00274}{Z^2}$$

O resultado pode ser verificado, fornecendo três algarismos significativos. A série pode ser aumentando para se obter um resultado mais preciso, usando-se os dados fornecidos no presente trabalho.

O método de Hylleraas aqui discutido pode ser ensinado em cursos básicos de química quântica, especialmente no que se refere à aplicação do método.

Bibliografia

- [1] HYLLERAAS, Egil A. Über den Grundzustand des Heliumatoms. **Zeitschrift fr Physik**, 48, 7-8, 469–494, 1928.
- [2] HYLLERAAS, Egil A. Neue berechnung der energie des heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von ortho-helium. **Zeitschrift fr Physik**, 54, 5-6, 347-366, 1929.
- [3] HYLLERAAS, Egil A. Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H, He, Li⁺, Be⁺⁺ usw. **Zeitschrift fr Physik**, 65, 3-4, 209-225, 1930.
- [4] HYLLERAAS, Egil A. The Schrödinger two-electron atomic problem. Em: **Advances in Quantum Chemistry**. New York: Academic Press, 1964. p. 1-33.
- [5] HETTEMA, Hinne. **Quantum chemistry: classic scientific papers**. Londres: World Scientific, 2000.
- [6] HYLLERAAS, Egil A. Reminiscences from early quantum mechanics of two-electron atoms. **Reviews of Modern Physics**, 35, 3, 421–430, 1963.
- [7] SCHRÖDINGER, Erwin. Quantisierung als eigenwertproblem. **Annalen der physik**, 385, 13, 437-490, 1926.
- [8] SCHRÖDINGER, Erwin. **Collected Papers on Wave Mechanics**, Londre: Blackie and Sons Limited, 1928.
- [9] PAULI, Wolfgang. ber das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. **Zeitschrift fr Physik**, 36, 5, 336-363, 1926.
- [10] VAN DER WAERDEN, Bartel Leendert. **Sources of quantum mechanics**. Amsterdã, North-Holland Publishing, 1967.
- [11] CARVALHO, Felipe S.; BRAGA, João P. O método de Hylleraas para átomos de dois elétrons. **Qumica Nova**, 40, 10, 1259-1263, 2017.
- [12] CHANDRASEKHAR, Subramanyan; HERZBERG, Gerhard. Energies of the Ground States of He, Li⁺, and O⁶⁺. **Physical Review**, 98, 4, 1050–1054, 1955.
- [13] FRANKOWSKI, K.; PEKERIS, Chaim Leib. Logarithmic terms in the wave functions of the ground state of two-electron atoms. **Physical Review**, 146, 1, 46–49, 1966.
- [14] HYLLERAAS Egil A. **Mathematical and Theoretical Physics**. New York: John Wiley and Sons, 1970.
- [15] BRAGA, João Pedro. **Fundamentos de Química Quântica**. Viçosa: Editora UFV, 2007.
- [16] LEMES, Nelson H. T; OLIVEIRA, Jess M.; BRAGA, Joo P. Volume calculation in van der Waals equation by the cardano method. **Química Nova**, 33, 6, 1325-1329, 2010.
- [17] FILGUEIRAS, Carlos A. L; BRAGA, Joo P.; LEMES, Nelson H. T. O centenrio da molcula de Bohr. **Química Nova**, 36, 7, 1078-1082, 2013.
- [18] MARTIN, Ernst. **The Calculating Machines**. Londres: The MIT Press, 1992.

Capítulo 3

Condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas

3.1 Introdução

Desde os primórdios da teoria do orbital molecular, tratada na mecânica quântica, sabe-se que as funções de Slater não levam em consideração o efeito de correlação entre os elétrons. Este problema pode ser contornado considerando-se a distância eletrônica, r_{12} , como uma variável, procedimento realizado por E. A. Hylleraas em 1929.¹ Um aprimoramento simples na função de onda, usando-se $e^{-(r_1+r_2)}r_{12}$, ao invés de uma função de Slater simples pode reduzir o erro de 4% para 0.4%. Apesar das coordenadas de Hylleraas serem incorporadas em alguns métodos para cálculos de estrutura eletrônica, como o $R12$, conjuntos de base constituídas de funções gaussianas acabam sendo utilizadas inevitavelmente, devido ao fato destas resultarem em uma maior velocidade para a finalização dos cálculos. Contudo, as funções gaussianas não satisfazem as condições de cúspide. Mesmo as funções de Hylleraas, apesar de fornecer melhores resultados utilizando-se conjuntos de base menores, nem sempre irão satisfazer as condições de cúspide. Este trabalho se concentra na análise destas condições de um modo geral e aplicado às funções de Hylleraas.

Em 1951 Kato² publicou um artigo no qual ele discute as propriedades gerais do operador Hamiltoniano. Em um trabalho subsequente, publicado em 1957, o mesmo autor³ estabeleceu duas condições fundamentais que a função de onda deve satisfazer para evitar as singularidades quando as coordenadas de dois elétrons ou de um elétron e um núcleo coincidem. Estas condições são conhecidas hoje em dia como “condições de cúspide de Kato”.

Entretanto, em 1953, Löwdin⁴ publicou um trabalho no qual ele estudou numericamente funções de onda de campo auto-consistentes tabeladas e observou uma relação equivalente à condição de cúspide que viria a ser proposta por Kato três anos depois. Outro ponto a ser destacado é o fato de que Löwdin obteve esta relação em função da carga nuclear e do número quântico de momentum angular, l , enquanto Kato obteve apenas para o estado fundamental do sistema.

As condições de cúspide para átomos de dois elétrons foram obtidas por Roothaan e

Weis⁵ em 1960, mas um tratamento geral foi desenvolvido por Pack e Brown⁶ para qualquer estado eletrônico e obtendo-se a mesma condição que Löwdin. Em 1976 Thakkar e Smith⁷ demonstraram a correspondência entre as condições de cúspide de Kato e a média esférica da matriz intrácula, aplicando seus resultados para verificar se a função de Hylleraas de 20 parâmetros obtida por Hart e Herzberg⁸ satisfazia as condições de cúspide.

No presente capítulo, resultado de um trabalho publicado na revista *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*,⁹ as condições de cúspide serão derivadas a partir da análise do Hamiltoniano e testadas diretamente para as funções de onda nas coordenadas de Hylleraas, ao invés de se utilizar a média esférica da matriz intrácula. Esta abordagem foi escolhida devido ao fato de a relação entre a função de onda e sua derivada poder ser vista de forma mais intuitiva por meio do Hamiltoniano. Restrições para as funções de Hylleraas, tanto na parte polinomial quanto exponencial, também foram obtidas para assegurar o comportamento correto nos pontos de coincidência das coordenadas de dois elétrons ou um elétron e um núcleo.

3.2 Condições de cúspide em coordenadas relativas

O Hamiltoniano para átomos de dois elétrons, nas coordenadas r_1 , r_2 e r_{12} , é dado por:¹⁰

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + 2\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \right. \\ & \left. \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + 2\hat{\mathbf{r}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}} + \frac{4}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \right. \\ & \left. 2 \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} \right] - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

que possui singularidades nos limites de $r_1 \rightarrow 0$, $r_2 \rightarrow 0$ ou $r_{12} \rightarrow 0$. Como as derivadas com termos cruzados serão zero nestes limites, obtém-se,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \psi(r_1, r_2)}{\partial r_1} \right|_{r_1=0} &= -Z\psi(r_1, r_2)_{r_1=0} \\ \left. \frac{\partial \psi(r_1, r_2)}{\partial r_2} \right|_{r_2=0} &= -Z\psi(r_1, r_2)_{r_2=0} \\ \left. \frac{\partial \psi(r_1, r_2)}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} &= \frac{1}{2}\psi(r_1, r_2)_{r_{12}=0} \end{aligned} \quad (3.2)$$

de modo a evitar as singularidades em cada limite. Estas são as condições de cúspide.

Se a função de onda $\psi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2)\phi(r_{12})$ é utilizada na equação (3.1), tem-se para o Hamiltoniano de interação elétron-elétron:

$$\hat{H}_{12} = - \left[\frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} \right] + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.3)$$

No limite de $r_{12} \rightarrow 0$, pode-se expandir a função de onda:¹¹

$$\phi(r_{12}) = c_0 + c_1 r_{12} + c_2 r_{12}^2 + \dots \quad (3.4)$$

e

$$\hat{H}_{12} \phi(r_{12}) = \frac{1}{r_{12}} (c_0 - 2c_1) + (c_1 - 6c_2) + O(r_{12}) \dots \quad (3.5)$$

Conseqüentemente, para remover a singularidade é necessário que $c_1 = \frac{c_0}{2}$. Na medida em que r_{12} aproxima de zero, a função de onda aproximada é dada por

$$\phi(r_{12}) = c_0 \left(1 + \frac{r_{12}}{2} \right) \quad (3.6)$$

Esta expressão pode ser obtida diretamente da terceira relação na equação (3.2) se a função de onda for substituída diretamente nesta. O método *R12* é baseado neste resultado.¹²

3.3 Condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas

3.3.1 Hamiltoniano e possíveis singularidades

A obtenção das condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas é importante, uma vez que estas irão impor importantes restrições na função de onda. As coordenadas de Hylleraas s , t e u são definidas como:¹³

$$s = r_1 + r_2 \quad t = r_1 - r_2 \quad u = r_{12} \quad (3.7)$$

com a função de onda escrita da seguinte forma, $\psi(s, t, u) = e^{-\frac{r}{2}} \sum_{lmn} d_{lmn} s^l t^m u^n$. Neste novo conjunto de coordenadas o Hamiltoniano é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(s, t, u) = & \left[- \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right) - \frac{4s}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial s} + \right. \\ & \frac{4t}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{2}{u} \frac{\partial}{\partial u} - \frac{2s}{u} \left(\frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial s \partial u} - \\ & \left. \frac{2t}{u} \left(\frac{u^2 - s^2}{s^2 - t^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial t \partial u} - \frac{4Zs}{s^2 - t^2} + \frac{1}{u} \right] \psi(s, t, u) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Exceto pelas derivadas de segunda ordem e derivadas cruzadas no Hamiltoniano, todos os outros termos possuem singularidades quando $u = 0$ ou $s^2 = t^2$ (ou seja, $s = |t|$). Os termos cruzados devem ser analisados separadamente, já que não é possível notar se há singularidade ou não nestes limites. Os coeficientes que multiplicam estes termos serão analisados para ambos

os limites $u \rightarrow 0$ e $s^2 \rightarrow t^2$.

3.3.2 Limite de $u \rightarrow 0$

O primeiro coeficiente, $C_1 = \frac{2s}{u} \left(\frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \right)$, será estudado no limite $u \rightarrow 0$. Neste caso o ângulo entre os vetores \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 aproxima-se de zero e sob esta condição, tem-se:

$$|\mathbf{u}|^2 \approx |\mathbf{r}_1|^2 + |\mathbf{r}_2|^2 - 2|\mathbf{r}_1||\mathbf{r}_2| = (|\mathbf{r}_2| - |\mathbf{r}_1|)^2 \quad (3.9)$$

ou seja, $|\mathbf{u}| \approx ||\mathbf{r}_2| - |\mathbf{r}_1||$. Portanto, para o primeiro termo cruzado no Hamiltoniano o limite é dado por:

$$\lim_{u \rightarrow 0} C_1 = \lim_{u \rightarrow 0} 2su \left(\frac{1 - \left(\frac{t}{u}\right)^2}{s^2 - t^2} \right) = 0 \quad (3.10)$$

onde usou-se $||\mathbf{r}_2| - |\mathbf{r}_1||^2 = u^2 = t^2$. Logo, este primeiro termo não é singular no limite considerado e não contribuirá para a condição de cúspide.

Para o segundo caso,

$$\lim_{u \rightarrow 0} C_2 = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{2t}{u} \left(\frac{u^2 - s^2}{s^2 - t^2} \right) = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{2t}{u} \left(\frac{-s^2}{s^2} \right) = \pm 2 \quad (3.11)$$

Onde utilizou-se o fato de $u = |t|$ e de que $\frac{t}{|t|}$ será -1 ou 1 dependendo se $|\mathbf{r}_2|$ se aproxima de $|\mathbf{r}_1|$ pela esquerda ou direita. Portanto, o resultado deste limite é finito e consequentemente não irá contribuir para a condição de cúspide.

3.3.3 Limite de $s \rightarrow |t|$

Para o limite de $s \rightarrow |t|$, que ocorre se, e somente se, $\mathbf{r}_1 \rightarrow 0$ ou $\mathbf{r}_2 \rightarrow 0$, tem-se:

$$\lim_{r_1 \rightarrow 0} C_1 = \lim_{r_1 \rightarrow 0} \frac{2s}{u} \left(\frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2} \right) = \lim_{r_1 \rightarrow 0} \frac{2r_2}{r_2} \left(\frac{r_2^2 - r_2^2}{r_2^2 - r_2^2} \right) = 2 \quad (3.12)$$

e

$$\lim_{r_1 \rightarrow 0} C_2 = \lim_{r_1 \rightarrow 0} \frac{2t}{u} \left(\frac{u^2 - s^2}{s^2 - t^2} \right) = \lim_{r_1 \rightarrow 0} -\frac{2r_2}{r_2} \left(\frac{r_2^2 - r_2^2}{r_2^2 - r_2^2} \right) = -2 \quad (3.13)$$

com resultados semelhantes para os limites em relação à $\mathbf{r}_2 \rightarrow 0$. Assim como na análise anterior, estes termos também não serão importantes para se evitar as singularidades no Hamiltoniano.

3.3.4 Condições de cúspide eletrônica e nuclear

Após a análise dos termos cruzados, as condições de cúspide poderão ser obtidas, como feito anteriormente. Para os termos que são singulares no limite de $s \rightarrow |t|$, deve-se impor

$$\frac{4}{s^2 - t^2} \left[t \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial t} - s \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} = \frac{4Zs}{s^2 - t^2} \psi(s, t, u)_{s=|t|} \quad (3.14)$$

ou,

$$\left[t \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial t} - s \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} = Zs\psi(s, t, u)_{s=|t|} \quad (3.15)$$

Para a singularidade no limite $u \rightarrow 0$, deve-se garantir

$$\frac{2}{u} \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial u} \Big|_{u=0} = \frac{\psi(s, t, u)_{u=0}}{u} \quad (3.16)$$

ou,

$$\frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial u} \Big|_{u=0} = \frac{\psi(s, t, u)_{u=0}}{2} \quad (3.17)$$

Como resultado, para se evitar as singularidades do Hamiltoniano nas coordenadas de Hylleraas, as relações

$$\left[t \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial t} - s \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} = Zs\psi(s, t, u)_{s=|t|} \quad (3.18)$$

e

$$\frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial u} \Big|_{u=0} = \frac{\psi(s, t, u)_{u=0}}{2} \quad (3.19)$$

devem ser satisfeitas. Estas são as condições de cúspide nuclear e eletrônica, respectivamente.

3.4 Funções dependentes de s

As condições de cúspide serão analisadas para funções dependentes apenas da variável s , primeiramente. A função mais simples é,¹⁴

$$\psi_1(s) = e^{-2s} \quad (3.20)$$

A condição de cúspide nuclear, equação (3.15), aplicada à esta função resulta em:

$$\left[t \frac{\partial \psi_1(s)}{\partial t} - s \frac{\partial \psi_1(s)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} = -s \frac{\partial \psi_1(s)}{\partial s} \Big|_{s=|t|} = 2se^{-2s} \Big|_{s=|t|} \quad (3.21)$$

ou seja, esta função satisfaz a condição de cúspide, já que para o hélio $Z = 2$. Entretanto, como esta função não depende de u , a condição de cúspide eletrônica não pode ser satisfeita. Outra função de onda comumente encontrada é:¹⁴

$$\psi_2(s) = e^{-1,6875s} \quad (3.22)$$

Analogamente,

$$\left[t \frac{\partial \psi_2(s)}{\partial t} - s \frac{\partial \psi_2(s)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} = -s \frac{\partial \psi_2(s)}{\partial s} \Big|_{s=|t|} = 1,6875se^{-1,6875s} \Big|_{s=|t|} \quad (3.23)$$

Nota-se que esta função não satisfaz a condição de cúspide nuclear.

3.5 Funções que dependem de s e u

Para funções de onda que dependem das variáveis s e u , pode-se considerar,¹⁵

$$\psi_3(s, u) = e^{-2s} (1 + 0,5572u) \quad (3.24)$$

Como a parte polinomial não depende de s , o resultado para a condição de cúspide nuclear será o mesmo encontrado para $\psi_1(s)$, ou seja, a função de onda $\psi_3(s, u)$ satisfaz esta condição. Aplicando-se a relação (3.17) para esta função de onda, obtém-se que:

$$\frac{\partial \psi_3(s, u)}{\partial u} \Big|_{u=0} = 0,5572\psi_3(s, u)_{u=0} \neq 0,5\psi_3(s, u)_{u=0} \quad (3.25)$$

Portanto, a condição de cúspide eletrônica não é satisfeita. Do mesmo modo obtém-se que $\psi_4(s, u) = e^{-1,8853s} (1 + 0,5252u)$ não satisfaz nenhuma das duas condições.

3.6 Funções que dependem de s , u e t

Considerando agora funções que dependem das três coordenadas de Hylleraas:¹⁴

$$\psi_5(s, t, u) = e^{-1,816s} (1 + 0,30u + 0,13t^2) \quad (3.26)$$

tem-se,

$$\begin{aligned} \left[t \frac{\partial \psi_5(s, t, u)}{\partial t} - s \frac{\partial \psi_5(s, t, u)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} &= [t [0, 26t] - \\ s [1, 816] (1 + 0,30u + 0,13t^2)] e^{-1,816s} \Big|_{s=|t|} &= \\ [0, 26t^2 - |t| [1, 816] (1 + 0,30u + 0,13t^2)] e^{-1,816|t|} & \end{aligned} \quad (3.27)$$

que é diferente de $2|t|e^{-1,816|t|} (1 + 0,30u + 0,13t^2)$ e, portanto, não satisfaz a condição de cúspide nuclear. Para a condição de cúspide eletrônica:

$$\frac{\partial \psi_5(s, t, u)}{\partial u} \Big|_{u=0} = 0,30e^{-1,816s} \neq 0,5e^{-1,816s} (1 + 0,13t^2) \quad (3.28)$$

Ou seja, esta função também não satisfaz a condição de cúspide eletrônica.

3.7 Restrições para as funções de Hylleraas

3.7.1 Uma forma geral para as funções de Hylleraas

Como mostrado pelos exemplos anteriores, as funções de onda de Hylleraas podem ou não satisfazer as condições de cuspide. Portanto é importante impor algumas restrições nestas funções de onda de modo que estas condições sejam satisfeitas. De modo geral, estas funções de onda podem ser escritas como

$$\psi(s, t, u) = e^{-\alpha s} \sum_{l,m,n} d_{lmn} s^l t^m u^n = e^{-\alpha s} P(s, t, u) \quad (3.29)$$

As condições de cuspide eletrônica e nuclear serão aplicadas para esta forma geral da função de onda.

3.7.2 A condição de cuspide nuclear para a forma geral

Para a condição de cuspide nuclear, pode-se escrever a equação (3.15) como

$$\left[t e^{-\alpha s} \frac{\partial P(s, t, u)}{\partial t} + s \alpha e^{-\alpha s} P(s, t, u) - s e^{-\alpha s} \frac{\partial P(s, t, u)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} = Z s e^{-\alpha s} P(s, t, u) \Big|_{s=|t|} \quad (3.30)$$

que simplifica para,

$$\left[t \frac{\partial P(s, t, u)}{\partial t} + s \alpha P(s, t, u) - s \frac{\partial P(s, t, u)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} = Z s P(s, t, u) \Big|_{s=|t|} \quad (3.31)$$

Se definir $\alpha = Z$ e

$$t \frac{\partial P(s, t, u)}{\partial t} \Big|_{s=|t|} = s \frac{\partial P(s, t, u)}{\partial s} \Big|_{s=|t|} \quad (3.32)$$

a condição de cuspide nuclear será satisfeita. Como $P(s, t, u) = \sum_{l,m,n} d_{lmn} s^l t^m u^n$, a equação (3.32) pode ser expressa como,

$$\sum_{l,m,n} m d_{lmn} |t|^l t^m u^n = \sum_{l,m,n} l d_{lmn} |t|^l t^m u^n \quad (3.33)$$

que é válida somente para $l = m$. Consequentemente, o polinômio deverá ser da forma,

$$\psi(s, t, u) = e^{-Zs} \sum_{m,n} d_{mn} s^m t^m u^n \quad (3.34)$$

para que a condição de cuspide nuclear seja satisfeita.

3.7.3 Condição de cúspide eletrônica

É necessário que a função de onda satisfaça as duas condições. Sendo a condição de cúspide eletrônica dada por

$$\left. \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial u} \right|_{u=0} = \frac{1}{2} \psi(s, t, u)_{u=0} \quad (3.35)$$

Utiliza-se a equação (3.34) nesta definição. Explicitando os termos que não multiplicam as variáveis s , t e u na parte polinomial e sua derivada, obtém-se, após dividir por e^{-Zs} de ambos os lados:

$$\left[d_{01} + \sum_{m,n} n d_{mn} s^m t^m u^{n-1} \right] \Big|_{u=0} = \frac{1}{2} \left[d_{00} + \sum_{m,n} d_{mn} s^m t^m u^n \right] \Big|_{u=0} \quad (3.36)$$

Notando que quando $u \rightarrow 0$ tem-se também que $t \rightarrow 0$, obtém-se,

$$d_{01} = \frac{1}{2} d_{00} \quad (3.37)$$

3.7.4 A função de onda geral

Definindo-se o primeiro coeficiente da função como sendo unitário, então $d_{01} = \frac{1}{2} e$,

$$\psi(s, t, u) = e^{-Zs} \left[1 + u \left(\frac{1}{2} + \sum_{m>0} d_{m1} s^m t^m \right) + \sum_{m>0} \sum_{n>1} d_{mn} s^m t^m u^n \right] \quad (3.38)$$

Sendo assim, uma forma geral para a função de onda nas coordenadas de Hylleraas que satisfaz as condições de cúspide foram obtidas. Um caso particular será testado.

3.8 Exemplo de uma função de Hylleraas que satisfaz as condições de cúspide

Para o caso particular de $n_{max} = 2$, $m_{max} = 4$ e $Z = 2$ a equação (3.38) é escrita na forma,

$$\psi(s, t, u) = e^{-2s} \left[1 + u \left(\frac{1}{2} + d_{21} s^2 t^2 + d_{41} s^4 t^4 \right) + u^2 (d_{22} s^2 t^2 + d_{42} s^4 t^4) \right] \quad (3.39)$$

que será analisada. A condição de cúspide nuclear, equação (3.18), pode ser desenvolvida, obtém-se que

$$\begin{aligned}
\left[t \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial t} - s \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial s} \right] \Big|_{s=|t|} &= te^{-2s} (u [d_{21}2s^2t + d_{41}4s^4t^3] + u^2 [d_{22}2s^2t + d_{42}4s^4t^3]) + \\
& s2e^{-2s} \left[1 + u \left(\frac{1}{2} + d_{21}s^2t^2 + d_{41}s^4t^4 \right) + u^2 (d_{22}s^2t^2 + d_{42}s^4t^4) \right] - \\
& se^{-2s} [u (d_{21}2st^2 + d_{41}4s^3t^4) + u^2 (d_{22}2st^2 + d_{42}4s^3t^4)] \Big|_{s=|t|} = \\
& e^{-2s} (u [d_{21}2s^2t^2 + d_{41}4s^4t^4] + u^2 [d_{22}2s^2t^2 + d_{42}4s^4t^4]) + \\
& s2e^{-2s} \left[1 + u \left(\frac{1}{2} + d_{21}s^2t^2 + d_{41}s^4t^4 \right) + u^2 (d_{22}s^2t^2 + d_{42}s^4t^4) \right] - \\
& e^{-2s} [u (d_{21}2s^2t^2 + d_{41}4s^4t^4) + u^2 (d_{22}2s^2t^2 + d_{42}4s^4t^4)] \Big|_{s=|t|} = \\
& s2e^{-2s} \left[1 + u \left(\frac{1}{2} + d_{21}s^2t^2 + d_{41}s^4t^4 \right) + u^2 (d_{22}s^2t^2 + d_{42}s^4t^4) \right] \Big|_{s=|t|} = \\
& 2s\psi(s, t, u) \Big|_{s=|t|}
\end{aligned} \tag{3.40}$$

que satisfaz a condição de cúspide nuclear. A condição de cúspide eletrônica, equação (3.19), é equivalente à:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial u} \Big|_{u=0} &= e^{-2s} \left[\left(\frac{1}{2} + d_{21}s^2t^2 + d_{41}s^4t^4 \right) \right. \\
& \left. + 2u (d_{22}s^2t^2 + d_{42}s^4t^4) \right] \Big|_{u=0} = \frac{e^{-2s}}{2} = \\
& \frac{1}{2} \psi(s, t, u) \Big|_{u=0}
\end{aligned} \tag{3.41}$$

ou seja, a condição de cúspide eletrônica também é satisfeita. Estes dois desenvolvimentos confirmam que as restrições impostas às funções de Hylleraas, expressa na forma apresentada em (3.38), garantem que as condições de cúspide sejam satisfeitas.

3.9 Conclusões

As condições de cúspide foram estabelecidas em dois conjuntos de coordenadas. Na primeira análise estas condições foram obtidas nas coordenadas r_1, r_2 e r_{12} na qual uma função de correlação simples, (3.6), foi obtida. Explicando, de forma direta, a origem física do método $R12$ usado em cálculos de estrutura eletrônica.¹²

No segundo desenvolvimento uma forma para as condições de cuspide foram obtidas utilizando-se as coordenadas de Hylleraas, sendo expressas pelas equações (3.18) and (3.19). Foram obtidas também restrições para as funções de Hylleraas, sendo estas:

1. É necessário que o polinômio contenha o produto das variáveis s e t , sendo os expoentes de ambas iguais;
2. O expoente da parte exponencial da função de onda deve ser igual à $-Z$, no caso do átomo de hélio igual à -2 ;
3. A primeira potência da variável u , com $m = 0$, deve multiplicar um coeficiente constante com a condição $d_{01} = \frac{1}{2}d_{00}$. Se for definido $d_{00} = 1$, então a primeira potência de u deve multiplicar $\frac{1}{2}$;

Estas condições, que podem ser aplicadas diretamente, foram testadas em algumas das funções de onda originalmente propostas por Hylleraas. Por exemplo, foi demonstrado que $\psi_1(s) = e^{-2s}$ satisfaz a condição de cuspide nuclear e que $\psi_2(s) = e^{-1.6875s}$ não, entretanto a última apresenta um resultado mais preciso para a energia calculada e satisfaz o teorema do Virial. Com isto surge uma questão importante relacionada às condições de cuspide: elas tem de ser satisfeitas não somente para melhores resultados, mas para garantir a qualidade da função de base no processo de convergência. Outras funções propostas por Hylleraas em seu trabalho original também foram discutidas ao longo do texto.

Bibliografia

- [1] HYLLERAAS, Egil A. Neue berechnung der energie des heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von ortho-helium. **Zeitschrift fr Physik**, 54, 5-6, 347-366, 1929.
- [2] KATO, Tosio. On the existence of solutions of the helium wave equation. **Transactions of the American Mathematical Society**, 70, 2, 212–218, 1951.
- [3] KATO, Tosio. On the eigenfunctions of manyparticle systems in quantum mechanics. **Communications on Pure and Applied Mathematics**, 10, 2, 151–177, 1957.
- [4] LOWDIN, Per-Olov. Studies of atomic self-consistent fields. 2. Interpolation problems. **Physical Review**, 94, 6, 1600–1609, 1954.
- [5] ROOTHAAN, Clemens Carel Johannes.; WEISS, A. W. Correlated orbitals for the ground state of helium-like systems. **Reviews of Modern Physics**, 32, 2, 194, 1960.
- [6] PACK, Russell T.; BROWN, W. Byers. Cusp Conditions for Molecular Wavefunctions. **The Journal of Chemical Physics** 45, 2, 556–559, 1966. Pack, R. T.; Brown, W. B. 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 556–559.
- [7] THAKKAR, Ajit J.; SMITH JR, Vedene H. The electronelectron cusp condition for the spherical average of the intracule matrix. **Chemical Physics Letters**, 42, 3, 476–481, 1976.
- [8] HART, J. F.; HERZBERG, Gerhard. Twenty-parameter eigenfunctions and energy values of the ground states of He and He-like ions. **Physical Review**, 106, 1, 79–82, 1957.
- [9] CARVALHO, F. S.; BRAGA, J. P. Cusp conditions for two electrons atoms in the Hylleraas aproximation. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, 51, 13, 135001, 2018.
- [10] DAVID, Carl W. The Hamiltonian and Schrodinger Equation for Helium's Electrons (Hylleraas). Chemistry Education Materials, 2006. Disponível em <https://opencommons.uconn.edu/chem_educ/8/>. Acesso em: 8 set 2017.
- [11] PATIL, S. H.; TANG, K. T.; TOENNIES, J. P. Boundary condition determined wave functions for the ground states of one-and two-electron homonuclear molecules. **The Journal of chemical physics**, 111, 16, 7278–7289, 1999.
- [12] HELGAKER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. **Molecular Electronic-Structure Theory**. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2000.
- [13] HYLLERAAS Egil A. **Mathematical and Theoretical Physics**. New York: John Wiley and Sons, 1970.
- [14] PAULING, Linus; WILSON, Edgar Bright. **Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry**. New York: The McGraw-Hill Book Co., 1935.
- [15] LIU, K. L.; LI, WaiKee. The simple variational wavefunctions for the helium atom and the virial theorem. **American Journal of Physics**, 58, 12, 1202–1203, 1990.

Capítulo 4

O Modelo de Thomas-Fermi

4.1 Introdução

Em 1927, o físico e matemático britânico Llewellyn Hilleth Thomas publicou um artigo intitulado “*The calculation of atomic fields*”.¹ Neste artigo Thomas parte de quatro suposições iniciais para o cálculo dos campos atômicos por uma abordagem puramente teórica, sendo estas: não é necessário considerar efeitos relativísticos; existe um potencial, V , no átomo que é dependente somente da distância em relação ao núcleo sendo que este é zero no infinito e no limite de $r \rightarrow 0$, tem-se $rV \rightarrow E$; os elétrons estão uniformemente distribuídos no espaço de fases na razão de dois elétrons por h^3 do volume; o potencial é autodeterminado pela carga nuclear e pela distribuição dos elétrons. Esta última suposição garante que o potencial pode ser determinado resolvendo-se a equação de Poisson.

Enrico Fermi, partindo do desenvolvimento estatístico desenvolvido por ele em 1926,² publicou em 1928 um artigo, denominado “*Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*”,³ no qual ele obteve a relação entre a densidade eletrônica e potencial partindo-se da premissa de que o sistema pode ser descrito pelo modelo do gás de elétrons. Substituindo a relação entre densidade e potencial encontrada na equação de Poisson obteve, independentemente, a mesma equação que Thomas.

É interessante notar que em ambas as formulações há a necessidade de que se considere átomos pesados. Na formulação de Thomas é devido ao fato de que o campo efetivo de um átomo em qualquer ponto depende se este está ocupado, vazio e das condições da ocupação¹ e portanto para que o campo não varie e as condições estabelecidas por Thomas serem válidas é necessário que o átomo tenha uma grande quantidade de elétrons. No modelo de Fermi, para que o problema possa ser abordado estatisticamente pelo modelo do gás de elétrons é necessário que se tenha uma grande quantidade de elétrons no sistema. Desta forma as duas abordagens necessitam da mesma suposição e ambas tem como resultado final a mesma equação, conhecida hoje como equação de Thomas-Fermi.

No presente capítulo será deduzida a equação de Thomas-Fermi seguindo o modelo do gás de elétrons, utilizando-se o resultado de uma partícula em um poço de potencial in-

finito tridimensional para se obter a energia cinética para o sistema. Serão apresentadas as definições de densidade eletrônica e densidade de um par eletrônico que serão utilizadas em outros capítulos desta dissertação e que são importantes para se definir os funcionais de interação elétron-elétron e elétron-núcleo. Após estabelecer a forma funcional da energia total, será aplicado o princípio variacional para que esta seja minimizada em relação à densidade eletrônica e então a equação de Thomas-Fermi será obtida como resultado final. Esta será resolvida numericamente de acordo com o método apresentado no livro do Shampine⁴, utilizando-se o programa em MatLab disponibilizado por Weatherwax⁵, e o resultado será aplicado inicialmente para o átomo de hélio e depois para outros átomos mais pesados.

4.2 O modelo da partícula na caixa e o funcional da energia cinética

No modelo de Thomas-Fermi considera-se um sistema de elétrons que não interagem entre si para se obter a energia cinética para este sistema. Neste caso, a energia de cada estado quântico será obtida a partir do modelo da partícula na caixa. A solução para este modelo não será apresentado aqui, mas pode ser encontrado facilmente em livros de mecânica quântica básica.⁷ O resultado para os níveis de energia deste modelo é dado por

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (4.1)$$

Onde n_x , n_y e n_z são os números quânticos e assumem valores inteiros maiores ou iguais à zero, l é o comprimento da caixa, h a constante de Plank e m a massa do elétron. Para uma grande quantidade de estados pode-se aproximar o número de estados, $N(\epsilon)$, com energia menor ou igual à ϵ pelo volume do primeiro octante de uma esfera de raio R , onde $R^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Portanto,

$$N(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{8\pi\Delta V}{3h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \epsilon^{\frac{3}{2}} \quad (4.2)$$

Onde $l^3 = \Delta V$. O cálculo de algumas propriedades, dentre elas a energia média, pode ser obtido por meio do produto da densidade de estados e da distribuição de probabilidade. Para o caso da energia média:⁶

$$E = \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \quad (4.3)$$

Como o sistema em questão é o gás de elétrons a distribuição de probabilidade é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}}} \quad (4.4)$$

onde μ é o potencial químico e k_B é a constante de Boltzmann. Esta função descreve como se dá a distribuição de férmions (partículas de spin semi-inteiro) em função da energia dos estados. A densidade de estados é obtida pela derivada do número de estados em relação à energia ϵ :

$$g(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{4\pi\Delta V}{h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

Tem-se então, que

$$E = 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi\Delta V}{h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \int_0^{E_F} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon = \frac{16\pi\Delta V}{5h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} E_F^{\frac{5}{2}} \quad (4.6)$$

Onde o fator de dois é em consequência de haver dois elétrons por estado e a alteração no limite superior da integral é por conta da distribuição de Fermi-Dirac ser uma função degrau no limite de $T \rightarrow 0$, como demonstrado a seguir:

Para $\epsilon < \mu$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}}} = 1 \quad (4.7)$$

Para $\epsilon > \mu$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}}} = 0 \quad (4.8)$$

μ também é denominado de energia de Fermi, E_F . O uso da função degrau, que é o caso particular do limite $T \rightarrow 0$ é justificado pelo fato de o erro cometido ao se considerar isto para outras temperaturas é pequeno. Tem-se para o número de elétrons dentro da caixa de volume ΔV :

$$\Delta n = 2 \int g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \frac{16\pi\Delta V}{3h^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (4.9)$$

De (4.9) e (4.6), tem-se

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \Delta V \left(\frac{\Delta n}{\Delta V}\right)^{\frac{5}{3}} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \Delta V \left(\frac{\Delta n}{\Delta V}\right)^{\frac{5}{3}} \quad (4.10)$$

O número de elétrons por unidade de volume é definido como sendo a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$. Fazendo-se $\Delta V \rightarrow 0$ e somando-se todos os elementos de volume obtém-se

$$\sum_{\Delta V} \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{5}{3}} \Delta V \approx \int \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{5}{3}} dV = c_F \int (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{5}{3}} dV \quad (4.11)$$

No qual $c_F = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$. Esta é a energia cinética para um sistema de elétrons que não interagem entre si.

4.3 A densidade eletrônica e a densidade do par eletrônico

A densidade eletrônica é formalmente uma função de distribuição onde sabe-se qual a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons em qualquer estado de spin em um elemento de volume, $d\mathbf{r}$, enquanto todos os outros $N - 1$ elétrons possuem posições e spins arbitrários. Sendo assim, toma-se a densidade de probabilidade da função de onda total normalizada e integra-se sobre todas as coordenadas de spin e espaciais, menos a de um elétron:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.12)$$

De modo que a integral sobre todo o espaço resultará no número total de elétrons. De fato,

$$\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (4.13)$$

Outra grandeza necessária no estudo da teoria do funcional de densidade é a densidade do par eletrônico. A interpretação desta grandeza é análoga à anterior, mas nesta tem-se a probabilidade de se encontrar um par de elétrons dentro de dois elementos de volume, $d\mathbf{r}_1$ e $d\mathbf{r}_2$, enquanto os outros $N - 2$ elétrons possuem posições e spins arbitrários. De forma análoga:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.14)$$

Neste caso a integral sobre todo o espaço resultará na quantidade total de pares de elétrons presentes. Ou seja,

$$\int_{V_1} \int_{V_2} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{N(N-1)}{2} \quad (4.15)$$

4.4 Funcionais para interações intereletrônicas

Na seção 4.2 desenvolveu-se o funcional da energia cinética para um sistema de elétrons que não interagem entre si. Entretanto ainda resta determinar os funcionais de interações intereletrônicas, que para um sistema atômico consiste das interações elétron-núcleo e elétron-elétron. Estas são representadas, em unidades atômicas, respectivamente por

$$V_{en} = - \int_V \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (4.16)$$

$$V_{ee} = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.17)$$

Se na energia de interação entre os elétrons for considerado somente o efeito clássico de interação, onde ocorrerá somente a interação de repulsão entre os elétrons do sistema, esta pode ser reescrita como sendo

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.18)$$

Um fato importante a ser notado é que para $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$ tem-se a repulsão de um dos N elétrons presentes no elemento de volume $d\mathbf{r}_1$ com um dos $N - 1$ elétrons presentes no elemento de volume $d\mathbf{r}_2$. Porém tem-se também os pontos onde $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ e neste caso ocorre a interação de um dos N elétrons no volume $d\mathbf{r}_1$ com ele mesmo, o que não tem significado físico algum. Além disso também há os efeitos não clássicos que devem ser contabilizados na densidade do par de elétrons e assim defini-se:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) [1 + h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (4.19)$$

O termo que considera os efeitos de troca e correlação será abordado mais adiante no decorrer desta dissertação. Por enquanto será considerado somente o termo clássico de interação eletrônica.

4.5 Princípio variacional e a equação de Thomas-Fermi

Desconsiderando os efeitos não clássicos de interação entre os elétrons, tem-se que a energia total do sistema será dado por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = c_F \int_V (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} - \int_V \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.20)$$

A densidade eletrônica deve ser tal que a energia seja mínima e que o número total de partículas seja constante e igual a N . Logo, utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange com esta última restrição. Define-se a equação de Lagrange como:

$$\Lambda(\rho(\mathbf{r}), \mu_{TF}) = E[\rho(\mathbf{r})] - \mu_{TF} \left(\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \quad (4.21)$$

Então, se existe um ponto extremo na função $E[\rho(\mathbf{r})]$, existe um valor de $\rho(\mathbf{r})$ e μ_{TF} para os quais a função $\Lambda(\rho(\mathbf{r}), \mu_{TF})$ seja estacionária. Ou seja,

$$\left(\frac{\delta\Lambda(\rho(\mathbf{r}), \mu_{TF})}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \frac{d\Lambda(\rho(\mathbf{r}), \mu_{TF})}{d\mu_{TF}} \right) = 0 \quad (4.22)$$

A segunda entrada no vetor resulta na restrição original uma vez que:

$$\frac{d\Lambda(\rho(\mathbf{r}), \mu_{TF})}{d\mu_{TF}} = 0 \implies \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N = 0 \quad (4.23)$$

Antes de resolver o termo presente na primeira entrada do vetor do lado esquerdo na equação (4.22) é necessário definir a derivada de um funcional com relação à uma função.

Defini-se:

$$\int_V \frac{\delta F[f]}{\delta f} \phi d\mathbf{r} = \left. \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon\phi] \right|_{\epsilon=0} \quad (4.24)$$

Realizando-se as derivadas termo a termo, tem-se:

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\delta T_{TF}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \phi d\mathbf{r} &= c_F \left. \frac{d}{d\epsilon} \int_V (\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi)^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \right|_{\epsilon=0} = c_F \frac{5}{3} \int_V (\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi)^{\frac{2}{3}} \phi d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} = \\ &= c_F \frac{5}{3} \int_V (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{2}{3}} \phi d\mathbf{r} \implies \frac{\delta T_{TF}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} c_F \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\delta V_{en}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \phi d\mathbf{r} - \left. \frac{d}{d\epsilon} \int_V \frac{Z}{|\mathbf{r}|} (\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) d\mathbf{r} \right|_{\epsilon=0} &= - \int_V \frac{Z}{|\mathbf{r}|} \phi d\mathbf{r} \implies \\ \frac{\delta V_{en}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} &= - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \phi d\mathbf{r} &= \frac{1}{2} \left. \frac{d}{d\epsilon} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{(\rho(\mathbf{r}_1) + \epsilon\phi(\mathbf{r}_1))(\rho(\mathbf{r}_2) + \epsilon\phi(\mathbf{r}_2))}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \right|_{\epsilon=0} = \\ &= \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\phi(\mathbf{r}_1)(\rho(\mathbf{r}_2) + \epsilon\phi(\mathbf{r}_2)) + \phi(\mathbf{r}_2)(\rho(\mathbf{r}_1) + \epsilon\phi(\mathbf{r}_1))}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \Big|_{\epsilon=0} = \\ &= \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\phi(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \phi(\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Como $\phi(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \equiv \phi(\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_1)$, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\phi(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \phi(\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 &= \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\phi(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 = \\ \int_{V_1} \left[\int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 \right] \phi(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 &\implies \frac{\delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (4.28)$$

Definindo-se $R[\rho(\mathbf{r})] = \mu_{TF} \left(\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right)$, tem-se

$$\int_V \frac{\delta R[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi d\mathbf{r} = \frac{d}{d\epsilon} \mu_{TF} \left(\int_V \rho(\mathbf{r}) + \epsilon \phi d\mathbf{r} - N \right) \Big|_{\epsilon=0} = \int_V \mu_{TF} \phi d\mathbf{r} \implies$$

$$\frac{\delta R[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu_{TF} \quad (4.29)$$

Portanto, tem-se:

$$\frac{5}{3} c_F \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 - \mu_{TF} = 0 \quad (4.30)$$

Ou ainda,

$$\mu_{TF} = \frac{5}{3} c_F \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 = \frac{5}{3} c_F \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} - \phi(\mathbf{r}) \quad (4.31)$$

Na qual definiu-se a função $\phi(\mathbf{r})$ como sendo a função do potencial eletrônico. No limite de $r \rightarrow 0$ ter-se-á que $\phi(\mathbf{r}) = \infty$ e portanto $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$, o que é um defeito da teoria de Thomas-Fermi e que pode ser contornado impondo-se uma restrição que não será discutida. A função de onda do sistema tem de ir pra zero no limite de $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ e, portanto, tem-se o mesmo comportamento para a densidade eletrônica. Logo, por (4.31) tem-se que $\mu_{TF} = 0$. Sendo assim:

$$\frac{5}{3} c_F \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} = \frac{Z}{|\mathbf{r}|} - \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 = \phi(\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

Tem-se então a densidade como uma função do potencial:

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{5c_F} \right)^{\frac{3}{2}} \phi(\mathbf{r})^{\frac{3}{2}} \quad (4.33)$$

Para se determinar o potencial, $\phi(\mathbf{r})$, pode-se utilizar a equação de Poisson dada por

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho_t(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}) - 4Z\pi \delta(\mathbf{r}) \quad (4.34)$$

Na qual $\rho_t(\mathbf{r})$ é a densidade de carga total do sistema, ou seja, a densidade eletrônica e nuclear. Uma vez que a densidade eletrônica para um átomo é esfericamente simétrica, pode-se definir:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(r) = \frac{Z}{r} \chi(r) \quad (4.35)$$

Próximo ao núcleo o potencial que prevalece é o potencial coulombico devido à carga nuclear, de modo que no limite de $r \rightarrow 0$ deve-se impor $\chi(0) = 1$, desta forma defini-se uma expressão mais simples para o potencial na qual o comportamento próximo ao núcleo é imposto

pela condição de contorno e onde o efeito da repulsão entre os elétrons está implícito na função $\chi(r)$. Como $\nabla^2\phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r\phi(r) = \frac{Z}{r} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2}$, tem-se:

$$\frac{Z}{r} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + 4Z\pi\delta(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (4.36)$$

Usando a equação (4.33) e desconsiderando a posição do núcleo, obtém-se:

$$\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} = 4\pi \left(\frac{3}{5c_F} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \chi(r)^{\frac{3}{2}} \quad (4.37)$$

Realizando uma mudança de variáveis onde defini-se um fator de escala tal que $r = \frac{x}{\alpha}$, tem-se:

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} = \frac{d}{dr} \frac{dr}{dx} \frac{d}{dr} \frac{dr}{dx} = \frac{1}{\alpha^2} \frac{d^2}{dr^2} \implies \frac{d^2}{dr^2} = \alpha^2 \frac{d^2}{dx^2} \quad (4.38)$$

Usando-se este resultado e definindo-se $\alpha = (4\pi)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{5c_F} \right) Z^{\frac{1}{3}}$, obtém-se:

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = \frac{\chi(x)^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} \quad (4.39)$$

Que é a equação diferencial de Thomas-Fermi. Os resultados serão discutidos aqui, mas a solução numérica desta equação será discutida em detalhes no Anexo B. Segue o gráfico da função $\chi(x)$ para o caso do átomo de hélio, $Z = 2$:

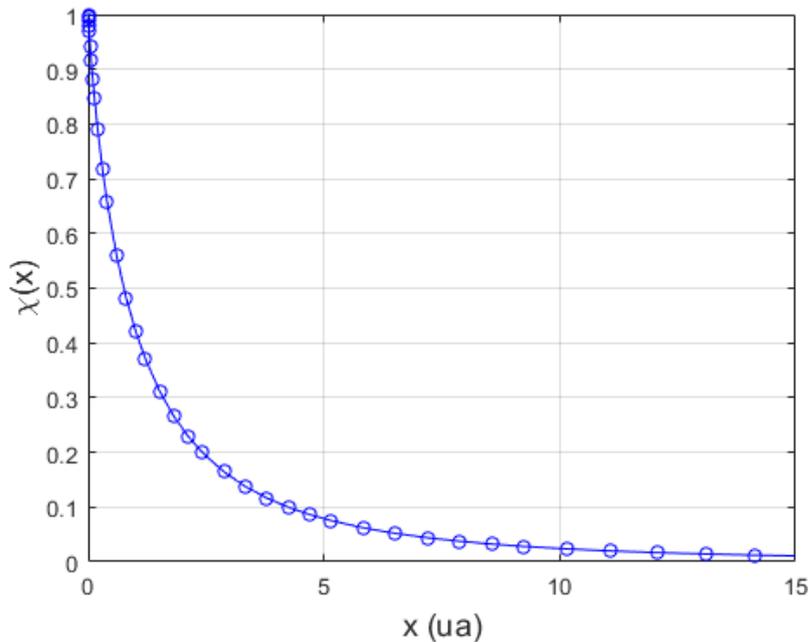


Figura 4.1: Gráfico da solução da equação diferencial de Thomas-Fermi

Notando-se que $\chi(0) = 1$ é satisfeito e que $\chi(x) = 0$ no limite de $x \rightarrow \infty$. Esse resultado deve ser utilizado para se obter a densidade eletrônica, mas antes faz necessário fazer

a mesma mudança de variável feita $r = \frac{x}{\alpha}$. Sendo assim:

$$\rho(x) = \left(\frac{3}{5c_F}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{Z\alpha}{x}\chi(x)\right]^{\frac{3}{2}} \quad (4.40)$$

Usando os valores de c_F e α :

$$\rho(x) = \frac{32}{9\pi^3} \left[\frac{\chi(x)}{x}\right]^{\frac{3}{2}} Z^2 \quad (4.41)$$

Tem-se para a densidade eletrônica:

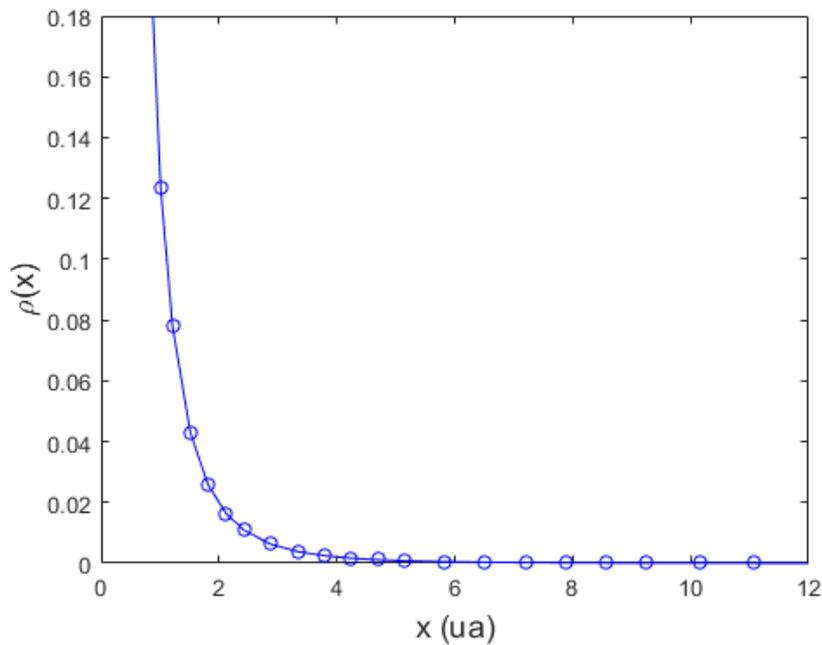


Figura 4.2: Gráfico da densidade eletrônica do átomo de Thomas-Fermi

Apesar da densidade possuir uma singularidade na origem, este resultado obedece à restrição imposta quando se estabeleceu a equação de Lagrange. Resolvendo-se a integral da densidade sobre todo o espaço numericamente, obtém-se que:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 4\pi \int r^2\rho(r)dr = \frac{4\pi}{\alpha^3} \int x^2\rho(x)dx = 2,000005054092698 \quad (4.42)$$

onde foram deixadas todas as casas decimais obtidas afim de demonstrar que o erro encontra-se na sexta casa decimal. As integrais para o cálculo da energia foram desenvolvidas numericamente e os resultados estão representados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Energias cinética, de interações elétron-elétron e elétron-núcleo no modelo de Thomas-Fermi em unidades atômicas

$T_{TF} [\rho]$	$V_{en} [\rho]$	$V_{ee} [\rho]$
3,9	-9,1	1,3

Nota-se que o modelo de Thomas-Fermi satisfaz o teorema do Virial: $\frac{T_{TF}}{V_{tot}} = -0,5$.

Para se resolver a integral (4.17) utilizou-se a mudança de coordenadas apresentada no Anexo C. Somando-se estes resultados obtém-se para a energia total $E = -3,9$ ua, resultado que apresenta um erro apreciável se comparado com o valor exato de $-2,9037$ ua.⁸ Os resultados para este e outros átomos estão representados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Energias para átomos com $Z = 2$, $Z = 8$ e $Z = 10$ obtidas pelo modelo de Thomas-Fermi em unidades atômicas.

Z	$E_{calculado}$	$E_{literatura}$	Erro (%)
2	-3,9	-2,9037 ⁸	-34,31
10	-166,2	-128,9 ⁹	-28,94
18	-655,0	-526,8 ⁹	-24,34

Os resultados para $Z=10$ e $Z=18$ foram obtidos utilizando-se o método CCSD(T)=FULL com os conjuntos de base cc-pCVTZ e 6-31G, respectivamente.

4.6 Conclusões

No presente capítulo foi obtido a equação de Thomas-Fermi, seguindo o modelo do gás de elétrons para obtenção da energia cinética dos elétrons, a partir do método variacional para a densidade eletrônica. A solução numérica é detalhada no Anexo B e o resultado foi aplicado para o átomo de hélio, mostrando que este método é pouco eficiente para este sistema mesmo satisfazendo o teorema do Virial. Aplicou-se então o resultado para átomos mais pesados e percebeu-se que o erro obtido em relação aos dados apresentados na literatura diminui na medida em que aumenta-se a carga nuclear do átomo. Sendo assim, constata-se que de fato a equação de Thomas-Fermi é mais eficiente para átomos pesados, como mencionado nos artigos originais de Thomas e Fermi.

Bibliografia

- [1] THOMAS, Llewellyn H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, 48, 5, 542–548, 1927.
- [2] FERMI, Enrico. Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. **Zeitschrift fr Physik**, 36, 11-12, 902-912, 1926.
- [3] FERMI, Enrico. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift fr Physik**, 48, 1-2, 73-79, 1928.
- [4] SHAMPINE, L. F.; GLADWELL, I.; THOMPSON, S.; **Solving ODEs with MATLAB**. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [5] WEATHERWAX, J. L. Solution Manuals And Various Book Notes. Disponível em: <http://www.waxworksmath.com/Authors/N_Z/Shampine/shampine.html>. Acesso em 16/06/2017
- [6] PARR, Robert Ghormley; YANG, Weitao; **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York: Oxford University Press, 1989.
- [7] BRAGA, João Pedro.; **Fundamentos de Química Quântica**. Viçosa: Editora UFV, 2007.
- [8] NAKASHIMA, Hiroyuki; NAKATSUJI, Hiroshi. Solving the Schrödinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method. **The Journal of chemical physics**, 127, 22, 224104-1–224104-14, 2007.
- [9] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. Disponível em: <<http://cccbdb.nist.gov/ie2x.asp?casno=7440597>>. Acesso em 3 fev 2017.

Capítulo 5

O funcional de Dirac para a energia de troca

5.1 Introdução

Este capítulo é uma continuação natural do capítulo anterior. Quando se estuda o método de Hartree-Fock fica evidente que as interações clássicas, somente, não conseguem reproduzir de forma precisa os resultados obtidos experimentalmente. Então quando se estuda o modelo de Thomas-Fermi, espera-se que os efeitos não-clássicos corrijam os resultados obtidos por este modelo. Entretanto, resta saber como o funcional de troca pode ser obtido. Este problema foi resolvido por Paul Dirac em 1930.

Em 1930 Dirac publicou uma nota intitulada “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”¹ na qual parte da definição da densidade eletrônica total em termos do operador densidade (que não está definido nesta dissertação, mas pode ser encontrado na literatura²) e estabelecendo-se a equação de movimento para a densidade, Dirac obtém os funcionais para o hamiltoniano de um elétron se movendo no campo de um núcleo, para o potencial produzido pela distribuição total de carga no sistema e também aparece um termo adicional que contabiliza o efeito de troca.

No presente trabalho o funcional de troca de Dirac será deduzido, mas antes serão apresentadas algumas definições que auxiliarão nesta dedução. Após obter o funcional de Dirac para o efeito de troca, este será utilizado para obter a nova energia para o átomo de hélio. Neste tratamento ainda falta considerar o efeito de correlação, mas este será apresentado e aplicado após ser introduzido o método de Kohn e Sham no próximo capítulo.

5.2 Matrizes de densidade de primeira e segunda ordem

Para a obtenção do funcional de troca é necessário definir o que são as matrizes de densidade de primeira e segunda ordem e como estas se relacionam entre si e com a função de onda. De uma forma geral, a matriz de densidade de ordem p é definida por:²

$$\gamma_p(\mathbf{r}'_1 s_1 \mathbf{r}'_2 s_2 \dots \mathbf{r}'_p s_p, \mathbf{r}_1 s_1 \mathbf{r}_2 s_2 \dots \mathbf{r}_p s_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \psi(\mathbf{r}'_1 s_1 \dots \mathbf{r}'_N s_N) \times \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_N s_N) d\mathbf{r}_{p+1} ds_{p+1} \dots d\mathbf{r}_N ds_N \quad (5.1)$$

com $\binom{N}{p}$ sendo um coeficiente binomial e onde \mathbf{r} são as coordenadas cartesianas e s as coordenadas de spin dos elétrons. Sendo assim, tem-se as matrizes de primeira e segunda ordem, definindo-se $\mathbf{x}_1 = \mathbf{r}_1 s_1$:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int_{V_2} \dots \int_{V_N} \psi(\mathbf{r}'_1 s_1 \dots \mathbf{r}'_N s_N) \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_N s_N) d\mathbf{r}_2 ds_2 \dots d\mathbf{r}_N ds_N \quad (5.2)$$

e

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int_{V_3} \dots \int_{V_N} \psi(\mathbf{r}'_1 s_1 \dots \mathbf{r}'_N s_N) \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_N s_N) d\mathbf{r}_3 ds_3 \dots d\mathbf{r}_N ds_N \quad (5.3)$$

Considerando-se agora que a função de onda seja representada por um determinante de Slater e que o sistema seja constituído de dois elétrons, por questões de simplicidade, tem-se para as matrizes de densidade:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = 2 \int_{V_2} \psi(\mathbf{r}'_1 s_1 \mathbf{r}'_2 s_2) \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1 \mathbf{r}_2 s_2) d\mathbf{r}_2 ds_2 \quad (5.4)$$

e

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \psi(\mathbf{r}'_1 s_1 \mathbf{r}'_2 s_2) \psi^*(\mathbf{r}_1 s_1 \mathbf{r}_2 s_2) \quad (5.5)$$

Sendo a função de onda representada por um determinante de Slater pode-se expandir o determinante de duas maneiras: expandindo-se na primeira linha e expandindo-se nas duas primeiras linhas. A primeira expansão será utilizada na matriz de densidade de primeira ordem e a segunda expansão na de segunda ordem. Tem-se então o determinante de Slater para um sistema de dois elétrons dado por:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (5.6)$$

Expandindo-se na primeira linha:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_2(\mathbf{x}_1)\psi_1(\mathbf{x}_2)] \quad (5.7)$$

Substituindo este resultado em (5.4) tem-se:

$$\begin{aligned} \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = & \frac{2}{2} \int_{V_2} \psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) \psi_1^*(\mathbf{x}_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_2) - \psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_2) - \\ & \psi_1^*(\mathbf{x}'_1) \psi_2^*(\mathbf{x}'_2) \psi_2(\mathbf{x}_1) \psi_1(\mathbf{x}_2) + \psi_2(\mathbf{x}'_1) \psi_1(\mathbf{x}'_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (5.8)$$

Como as funções de onda de um elétron são ortogonais, os termos negativos se cancelarão, logo:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_1) + \psi_2(\mathbf{x}'_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \quad (5.9)$$

Este resultado pode ser generalizado para o caso de N elétrons. A expansão nas duas primeiras linhas para este caso particular resulta em:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_2(\mathbf{x}_1) \psi_1(\mathbf{x}_2)] \quad (5.10)$$

notando que, a pesar do resultado ser o mesmo neste exemplo em particular, quando se considera mais elétrons no sistema as expansões resultarão em expressões diferentes. Utilizando-se este resultado em (5.5) obtém-se:

$$\begin{aligned} 2\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = & \psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) \psi_1^*(\mathbf{x}_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_2) - \psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_2) - \\ & \psi_1^*(\mathbf{x}'_1) \psi_2^*(\mathbf{x}'_2) \psi_2(\mathbf{x}_1) \psi_1(\mathbf{x}_2) + \psi_2(\mathbf{x}'_1) \psi_1(\mathbf{x}'_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_2) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Somando e subtraindo $\psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_1) \psi_1(\mathbf{x}'_2) \psi_1^*(\mathbf{x}_2)$ e $\psi_2(\mathbf{x}'_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_2)$, obtém-se:

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2} [\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1)] \quad (5.12)$$

Este resultado é geral para qualquer que seja o número de elétrons presentes no sistema.

5.3 Matrizes de densidade reduzidas de primeira e segunda ordem

A matrix de densidade reduzida é resultado da integral da matriz de densidade sobre as coordenadas de spin da função de onda.² Ou seja,

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \int \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) ds_1 \quad (5.13)$$

Porém, há duas funções de spin, α e β , possíveis para cada elétron do sistema e sendo

assim reescreve-se:³

$$\begin{aligned} \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = & \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \alpha(s'_1) \alpha(s_1) + \rho_1^{\alpha\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \alpha(s'_1) \beta(s_1) + \\ & \rho_1^{\beta\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \beta(s'_1) \alpha(s_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \beta(s'_1) \beta(s_1) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Como as funções de spin são ortogonais entre si, a integral sobre estas coordenadas irá resultar em:

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \quad (5.15)$$

Já para a matriz de densidade reduzida de segunda ordem utiliza-se a equação (5.12) e também que:

$$\gamma_1^{\sigma\sigma'}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}'_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \sigma'_i \sigma_i^* \quad (5.16)$$

onde σ e σ' representam as funções de spin. Logo, $\rho(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2)$ será não nulo somente se $\sigma = \sigma'$. Sendo assim,

$$\begin{aligned} \rho_2^{\alpha\alpha, \alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} (\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) - \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1)) \\ \rho_2^{\beta\beta, \beta\beta}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} (\rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) - \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1)) \\ \rho_2^{\alpha\beta, \alpha\beta}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} (\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2)) \\ \rho_2^{\beta\alpha, \beta\alpha}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} (\rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2)) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Tem-se então, para $\rho_2(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$:

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = & \rho_2^{\alpha\alpha, \alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta\beta, \beta\beta}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\alpha\beta, \alpha\beta}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) + \\ & \rho_2^{\beta\alpha, \beta\alpha}(\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) - \\ & \frac{1}{2} [\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1)] \end{aligned} \quad (5.18)$$

Na ausência de um campo magnético externo, em um sistema de camadas fechadas, a população de elétrons nos dois estados de spin possíveis será igual. Desta forma,

$$\rho_1^{\alpha, \alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1^{\beta, \beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.19)$$

Analogamente para a os termos com as coordenadas espaciais permutadas. Sendo assim,

$$\rho_2(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) - \frac{1}{4}\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1) \quad (5.20)$$

A matriz de densidade de primeira e segunda ordem são as densidades eletrônica e do par eletrônico, respectivamente, descritas anteriormente. Sendo assim, relaciona-se:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) \quad (5.21)$$

e

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \quad (5.22)$$

5.4 O funcional de troca

De posse de uma expressão mais completa pra densidade do par eletrônico, pode-se reescrever a equação (4.17) como sendo

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{4} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{4} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{|\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J[\rho] - K[\rho] \end{aligned} \quad (5.23)$$

O primeiro termo é a integral de Coulomb e o segundo termo é o análogo da integral de troca no formalismo de Hartree-Fock. Entretanto, seria interessante expressar o funcional de troca em termos de um conjunto de três coordenadas ao invés de seis. Para tal, define-se a condição de contorno periódica $\psi(x) = \psi(x + l)$. E então a função de onda de um elétron pode ser escrita como uma onda plana:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.24)$$

Utilizando-se este resultado na função de densidade reduzida de primeira ordem:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (5.25)$$

Pode-se aproximar a soma de uma integral tendo em vista que há um estado para cada elemento de volume $\Delta\mathbf{k} = \frac{8\pi^3}{V}$. Logo,

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{2}{V} \int_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}}{\Delta\mathbf{k}} d\mathbf{k} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{k} \quad (5.26)$$

Reescrevendo a integral em coordenadas esféricas e definindo a nova coordenada $s = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ como um vetor contido no eixo- k_z , obtém-se:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{K_F} k^2 \int_0^\pi \sin \theta e^{iks \cos \theta} \int_0^{2\pi} d\phi d\theta dk \quad (5.27)$$

Fazendo-se a substituição $u = iks \cos \theta$, tem-se que $du = -iks \sin \theta$ e, portanto,

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -\frac{1}{4\pi^3} \int_0^{K_F} k^2 \int_{iks}^{-iks} \frac{e^u}{iks} \int_0^{2\pi} d\phi du dk = \\ &= \frac{1}{s\pi^2} \int_0^{K_F} k \frac{(e^{iks} - e^{-iks})}{2i} dk = \frac{1}{s\pi^2} \int_0^{K_F} k \sin(ks) dk = \\ &= \frac{1}{s\pi^2} \left[\frac{\sin(ks) - ks \cos(ks)}{s^2} \right] \Big|_0^{K_F} = \frac{1}{s^3\pi^2} [\sin(K_F s) - K_F s \cos(K_F s)] = \\ &= \frac{3}{3\pi^2} \frac{K_F^3}{K_F^3 s^3} [\sin(K_F s) - K_F s \cos(K_F s)] \end{aligned} \quad (5.28)$$

Notando que, para $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, tem-se pela equação (5.27):

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{K_F^3}{3\pi^2} \quad (5.29)$$

Tem-se:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 3\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \left[\frac{\sin(K_F s) - K_F s \cos(K_F s)}{K_F^3 s^3} \right] \quad (5.30)$$

Definindo $t = K_F s$:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 3\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \left[\frac{\sin(t) - t \cos(t)}{t^3} \right] \quad (5.31)$$

A equação (5.31) tem o mesmo resultado alternando as coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Deste modo,

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \rho_1(\mathbf{r}, s) \quad (5.32)$$

Sendo assim,

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \int \frac{|\rho_1(\mathbf{r}, s)|^2}{s} d\mathbf{r} ds \quad (5.33)$$

Utilizando-se as equações (5.32) e (5.31) na definição do funcional de troca, obtém-se:

$$K[\rho] = \frac{9}{4} \int \int \frac{|\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 (\sin(t) - t \cos(t))^2}{s t^6} d\mathbf{r} ds \quad (5.34)$$

Reescrevendo a variável s em coordenadas esféricas:

$$K[\rho] = 9\pi \int \int s |\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 \frac{(\sin(t) - t \cos(t))^2}{t^6} d\mathbf{r} ds \quad (5.35)$$

Como as coordenadas s e t relacionam entre si, reescreve-se $ds = \frac{dt}{K_F}$ e, logo:

$$K[\rho] = 9\pi \int \int \frac{|\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2}{K_F^2} \frac{(\sin(t) - t \cos(t))^2}{t^5} d\mathbf{r} dt \quad (5.36)$$

Até aqui foi obtido o funcional de troca em função de quatro variáveis. Para obter-se o funcional em função apenas das coordenadas \mathbf{r} , integra-se em relação à t . Para tal, utiliza-se a substituição $q = \frac{\sin t}{t}$. Desta definição, retira-se que:

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{\sin t - t \cos t}{t^2} \quad (5.37)$$

e

$$\frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{2}{t} \frac{dq}{dt} - q \quad (5.38)$$

Portanto, reescreve-se a integral sobre t como:

$$\int \frac{(\sin(t) - t \cos(t))^2}{t^5} dt = -\frac{1}{4} \int \frac{d}{dt} \left(q^2 - \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \right) dt = -\frac{1}{4} \left[q^2 - \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \right] \Big|_{q_i}^{q_s} \quad (5.39)$$

Para obter o resultado, analisa-se os limites superior e inferior para a variável q . Para o limite inferior tem-se o primeiro limite fundamental do cálculo:

$$q_i = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\sin t}{t} = 1 \quad (5.40)$$

Para o limite superior, como tem-se uma função limitada superior e inferiormente multiplicando uma que vai à zero, logo:

$$q_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin t}{t} = 0 \quad (5.41)$$

Portanto,

$$\int \frac{(\sin(t) - t \cos(t))^2}{t^5} dt = \frac{1}{4} \quad (5.42)$$

Com este resultado e utilizando-se a equação (5.29), obtém-se:

$$K[\rho] = \left(\frac{3}{4} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (5.43)$$

Nota-se que o funcional de troca possui um valor maior que zero e sendo assim, como

este termo é subtraído na energia total, esta ficará ainda mais negativa. Como o resultado para o modelo de Thomas-Fermi já é muito abaixo do esperado, é interessante notar que a inserção do termo de troca faz com que o resultado seja ainda pior do que no caso mais simples. Utilizando-se a densidade obtida no modelo de Thomas-Fermi para calcular a energia de troca, obtém-se para esta que $K[\rho] = 0,7$ ua e portanto a energia total será dada por $E = E_{TF} - K[\rho] = -4,5$ ua.

5.5 Conclusões

No presente capítulo foi deduzido o funcional de troca de Dirac a partir das definições de matriz densidade, como apresentado por Parr e Yang,² ao invés do procedimento adotado por Dirac. O resultado para a contribuição deste termo foi obtido considerando-se que a densidade é a mesma obtida como resultado do modelo de Thomas-Fermi. Entretanto, pode-se aplicar o método variacional para a energia total contendo o funcional de troca e então obter uma nova equação a ser resolvida.

Nota-se que apesar de fornecer uma descrição mais completa das interações do sistema, o resultado é pior do que o obtido pelo modelo de Thomas-Fermi. O erro é estabelecido desde o início do modelo ao se obter uma equação diferencial que é válida apenas para átomos pesados. O funcional da energia cinética obtido por Fermi também é obtido utilizando-se o operador da energia cinética considerando-se que a densidade decaia lentamente com r , mas este também é um caso particular de átomos pesados. Necessita-se, então, de uma teoria que considere também sistemas pequenos. Uma das metodologias que contornou este problema foi proposta por Kohn e Sham e será abordado no próximo capítulo.

Bibliografia

- [1] DIRAC, Paul Adrien Maurice. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, 26, 3, 376–385, 1930.
- [2] PARR, Robert Ghormley; YANG, Weitao; **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York: Oxford University Press, 1989.
- [3] MCWEENY, Roy. **Some unsolved problems in density matrix theory and density functional theory**. In: GIDOPOULOS, N. I.; WILSON, Stephen (Ed.). *The fundamentals of electron density, density matrix and density functional theory in atoms, molecules and the solid state*. New York: Springer Science & Business Media, 2003.

Capítulo 6

O modelo de Kohn-Sham

6.1 Introdução

Em 1964 Pierre Hohenberg e Walter Kohn¹ publicaram um artigo, intitulado “*Inhomogeneous Electron Gas*”, no qual eles definem o que hoje é conhecido como os teoremas de Hohenberg-Kohn. O primeiro teorema enuncia que dois potenciais diferentes (não necessariamente o potencial de Coulomb) não resultam na mesma densidade eletrônica para o sistema. O segundo teorema enuncia que há um funcional universal que sendo conhecido, pode-se obter a partir dele a densidade e a energia do estado fundamental de qualquer sistema pelo princípio variacional. Entretanto, saber que há um funcional universal não significa que ele possa ser escrito.²

Walter Kohn e Lu Jeu Sham, em 1965,³ propuseram um método para se obter a densidade do estado fundamental de um átomo a partir da solução por autoconsistência da equação de Schrödinger para um elétron. Neste método tem-se que saber qual a expressão para os funcionais de troca e correlação, sendo o funcional de troca mais simples o obtido por Dirac, apresentado no capítulo anterior. Algumas expressões analíticas razoavelmente precisas para o modelo do gás de elétrons podem ser obtidas para o funcional de correlação a partir da interpolação dos resultados obtidos pelo método de Monte Carlo⁴ e podem ser encontradas na literatura.⁵⁻⁷ Um longo histórico sobre funcionais poderia ser feito abordando-se quanto à localidade da densidade eletrônica (local ou não local) e quanto às correções adicionando as dependências do gradiente, laplaciano e/ou energia cinética da densidade eletrônica nos funcionais e para esta revisão sugere-se os trabalhos de Cramer e Truhlar⁸ e Becke.²

No presente capítulo, após definir os funcionais que contribuem para a energia total do sistema, serão obtidas as equações de Kohn-Sham pelo método variacional utilizando-se o método dos multiplicadores de Lagrange. Será feita a expansão da função de onda em um conjunto de base para que o problema se reduza a um problema de álgebra linear e por fim aplica-se o método para o caso do átomo de hélio. Em uma primeira análise o funcional de correlação não será considerado e depois faz-se com o funcional de correlação obtido por Hedin e von Barth.⁶

6.2 Derivação das equações de Khon-Sham

Foi visto nos dois capítulos anteriores que a energia total de um sistema pode ser escrita como a soma de funcionais de densidade. Sendo assim, escreve-se a energia total de um sistema como sendo:

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (6.1)$$

com a densidade dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (6.2)$$

e na qual o termo $T_{KS}[\rho]$ é referente à energia cinética das partículas, $V_{ext}[\rho]$ é o potencial externo gerado pelos núcleos presentes no sistema, $J[\rho]$ sendo o termo referente ao potencial de Coulomb de interação entre os elétrons e $E_{xc}[\rho]$ sendo o termo responsável pelos efeitos de troca e correlação. A energia cinética para um sistema de N elétrons é dada por:

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{r}}^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (6.3)$$

a energia potencial externa é dada por

$$V_{ext}[\rho] = - \sum_{n=1} \int_V Z_n \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (6.4)$$

onde Z_n é a carga nuclear do n -ésimo núcleo, \mathbf{R}_n é o vetor posição do núcleo e \mathbf{r} é o vetor posição referente à densidade eletrônica. O potencial de Coulomb devido à repulsão intereletrônica é escrito como

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (6.5)$$

e o termo de troca e correlação é dado por

$$E_{xc}[\rho] = \int_V \rho(\mathbf{r}) \epsilon(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (6.6)$$

onde $\epsilon(\rho(\mathbf{r}))$ é definido como sendo o potencial de troca e correlação. No modelo do gás uniforme de elétrons, negligenciando o efeito de correlação, o potencial de troca, como obtido no capítulo anterior, é dado por:

$$\epsilon(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.7)$$

O resultado para a densidade dado por (6.2) é o resultado da integral sobre as coordenadas de spin da equação (5.9) ao se considerar N elétrons, que é obtida considerando a função

de onda representada por um determinante de Slater. Ou seja, para o caso no qual a função de onda total do sistema obedece ao princípio da antissimetria.

Sendo o funcional da energia cinética dependente da função de onda e os demais dependentes da densidade, que por sua vez é um funcional da função de onda, deve-se procurar pela função de onda que minimiza a energia total com a condição de que estas sejam ortogonais entre si, ou seja,

$$\int_V \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (6.8)$$

Obém-se, então, a equação de Lagrange para o problema,

$$\frac{\delta \left(E[\rho] - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \int_V \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right)}{\delta\psi} = 0 \quad (6.9)$$

Uma vez que a energia cinética depende diretamente da função de onda, a variação pode ser obtida diretamente pela derivada do funcional em relação à ψ . Já para os demais termos será necessário aplicar a regra da cadeia. Esta sendo definida de forma semelhante à regra da cadeia usual. Seja $F[f]$ um funcional de f . Sendo assim, retira-se a derivada deste funcional de acordo com a seguinte definição:

$$\int \frac{\delta F[f]}{\delta f} \phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \left. \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon\phi] \right|_{\epsilon=0} \quad (6.10)$$

Seguindo esta definição, tem-se para a energia cinética:

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta T_{KS}[\psi]}{\delta\psi} \phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \left. \frac{d}{d\epsilon} T_{KS}[\psi + \epsilon\phi] \right|_{\epsilon=0} = \\ -\frac{1}{2} \frac{d}{d\epsilon} \left[\int (\psi + \epsilon\phi) \nabla_{\mathbf{r}}^2 (\psi + \epsilon\phi) d\mathbf{r} \right] \Big|_{\epsilon=0} &= -\frac{1}{2} \left[\int \phi \nabla_{\mathbf{r}}^2 (\psi + \epsilon\phi) + (\psi + \epsilon\phi) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi d\mathbf{r} \right] \Big|_{\epsilon=0} = \\ -\frac{1}{2} \int \phi \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi + \psi \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi d\mathbf{r} & \end{aligned} \quad (6.11)$$

mas, como o valor médio do operador energia cinética está contido no conjunto dos números reais,

$$\langle \psi | \nabla^2 | \phi \rangle = T_2 = T_2^* = \langle \psi | \nabla^2 | \phi \rangle^* = \langle \phi | \nabla^2 | \psi \rangle \quad (6.12)$$

Então,

$$\int \frac{\delta T_{KS}[\psi]}{\delta\psi} \phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\frac{1}{2} \int 2\phi \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi d\mathbf{r} \quad (6.13)$$

Logo,

$$\frac{\delta T_{KS}[\psi]}{\delta \psi} = -\nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi \quad (6.14)$$

Para os demais funcionais, para os quais a regra da cadeia será necessária, será realizada primeiramente a derivada com relação à densidade. Para o funcional de interação entre dois elétrons, tem-se:

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \left. \frac{d}{d\epsilon} J[\rho + \epsilon\phi] \right|_{\epsilon=0} = \\ \frac{1}{2} \frac{d}{d\epsilon} \left[\int \int \frac{[\rho(\mathbf{r}_1) + \epsilon\phi(\mathbf{r}_1)][\rho(\mathbf{r}_2) + \epsilon\phi(\mathbf{r}_2)]}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \Big|_{\epsilon=0} &= \\ \frac{1}{2} \left[\int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \right] \end{aligned} \quad (6.15)$$

Sendo $\int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 = \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1$:

$$\int \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} \phi(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \int \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 \right] \phi(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (6.16)$$

Portanto,

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 \quad (6.17)$$

Para o funcional de troca, tem-se:

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = - \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.18)$$

Para o funcional da energia de interação elétron-núcleo:

$$\frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho} = - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} \quad (6.19)$$

Finalmente, seguindo o mesmo raciocínio para a restrição,

$$\frac{\delta D[\psi]}{\delta \psi} = 2 \sum_j \lambda_{ij} \psi_j \quad (6.20)$$

Para a derivada da densidade em relação à função de onda, tem-se:

$$\frac{d\rho}{d\psi_i} = \frac{d \sum_i |\psi_i|^2}{d\psi_i} = 2\psi_i \quad (6.21)$$

Substituindo estes resultados na equação (6.9):

$$\left[-\nabla_{\mathbf{r}}^2 + 2 \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 - 2 \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} - 2 \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \psi_i = 2 \sum_j \lambda_{ij} \psi_j \quad (6.22)$$

Simplificando,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} - \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \psi_i = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j \quad (6.23)$$

Sendo equivalente, por uma transformação unitária dos orbitais, à

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} - \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \psi_i = \lambda_i \psi_i \quad (6.24)$$

Neste caso, λ_i é a energia do i -ésimo orbital de Kohn-Sham. Esta equação deve ser resolvida por autoconsistência onde se define uma função de onda inicial para o problema, calcula-se a densidade a partir desta e então resolve-se o problema de autovalores e autovetores para se obter uma nova função de onda e assim sucessivamente até que não haja alterações na densidade eletrônica do sistema.

6.3 Um problema de álgebra linear

Para se resolver a equação de Kohn-Sham pode-se utilizar um conjunto de base,⁹ de forma semelhante ao método utilizado para resolver as equações de Hartree-Fock por Roothaan,¹⁰ e assim o problema de se resolver as equações de Kohn-Sham torna-se um problema de álgebra linear. Seja a função de onda para as partículas com estado de spin α expandida da seguinte maneira:

$$\psi_i^\alpha = \sum_k c_{ki}^\alpha \phi_k \quad (6.25)$$

De modo similar para as partículas que estão com estado de spin β

$$\psi_i^\beta = \sum_k c_{ki}^\beta \phi_k \quad (6.26)$$

Sendo assim, as densidades eletrônicas para cada estado são dadas por

$$\rho_1^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i \left| \sum_k c_{ki}^\alpha \phi_k \right|^2 \quad (6.27)$$

$$\rho_1^\beta(\mathbf{r}) = \sum_i \left| \sum_k c_{ki}^\beta \phi_k \right|^2 \quad (6.28)$$

e a densidade total do sistema, como já definido na equação (5.15)

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_1^\alpha(\mathbf{r}) + \rho_1^\beta(\mathbf{r}) \quad (6.29)$$

Na dedução da equação (6.24) o estado de spin não foi mencionado, mas na ausência de um campo externo não haverá a diferença energética entre as duas partículas que ocupam o mesmo orbital com diferentes estados de spin. Sendo assim, para cada estado energético ter-se-á duas equações análogas para os dois estados de spin possíveis. Para o estado de spin α a equação (6.24) pode ser reescrita, utilizando-se a definição (6.27), como se segue

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} - \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \sum_k c_{ki}^\alpha \phi_k = \lambda_i \sum_k c_{ki}^\alpha \phi_k \quad (6.30)$$

Multiplicando-se $\sum_w c_{wi}^{\alpha*} \phi_w^*$ à direita, obtém-se:

$$\begin{aligned} & \sum_k \sum_w c_{*wi}^\alpha c_{ki}^\alpha \int_V \phi_w^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_k \right] d\mathbf{r} + \sum_k \sum_w c_{*wi}^\alpha c_{ki}^\alpha \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\phi_w^* \phi_k \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 - \\ & - \sum_n \sum_k \sum_w c_{*wi}^\alpha c_{ki}^\alpha Z_n \int_V \frac{\phi_w^* \phi_k}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} - \sum_k \sum_w c_{*wi}^\alpha c_{ki}^\alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \phi_w^* \phi_k d\mathbf{r} = \quad (6.31) \\ & \sum_k \sum_w c_{*wi}^\alpha c_{ki}^\alpha \lambda_i \int_V \phi_w^* \phi_k d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Permitindo-se que os coeficientes sejam variáveis enquanto as funções que os multipliquem sejam todas constantes dado um ponto no espaço, a minimização da energia consistirá na aplicação do método variacional com relação aos coeficientes. Sendo assim,

$$\begin{aligned} & \sum_k c_{ki}^\alpha \int_V \phi_w^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_k \right] d\mathbf{r} + \sum_k c_{ki}^\alpha \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\phi_w^* \phi_k \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 - \\ & - \sum_n \sum_k c_{ki}^\alpha Z_n \int_V \frac{\phi_w^* \phi_k}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} - \sum_k c_{ki}^\alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \phi_w^* \phi_k d\mathbf{r} = \quad (6.32) \\ & \sum_k c_{ki}^\alpha \lambda_i \int_V \phi_w^* \phi_k d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Para cada valor de w . Simplificando a notação utilizada

$$[T_{wk} + J_{wk} - V_{wk} - E_{wk}] \sum_k c_{ki}^\alpha = S_{wk} \lambda_i \sum_k c_{ki}^\alpha \quad (6.33)$$

Sendo

$$T_{wk} = \int_V \phi_w^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_k \right] d\mathbf{r} \quad (6.34)$$

$$J_{wk} = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\phi_w^* \phi_k \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \quad (6.35)$$

$$V_{wk} = \sum_n Z_n \int_V \frac{\phi_w^* \phi_k}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (6.36)$$

$$E_{wk} = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \phi_w^* \phi_k d\mathbf{r} \quad (6.37)$$

Portanto o problema se resume em resolver o problema de autovalores e autovetores da forma

$$[\mathbf{T} + \mathbf{J} - \mathbf{V} - \mathbf{E}] \mathbf{c}^\alpha = \epsilon \mathbf{S} \mathbf{c}^\alpha \quad (6.38)$$

Onde \mathbf{c}^α é vetor coluna com os coeficientes com estado de spin α . Equação análoga é obtida para os estados de spin β . Para se calcular a energia total a partir das energias dos orbitais de Khon-Sham, deve-se notar que

$$\begin{aligned} \sum_i \lambda_i &= \sum_i -\frac{1}{2} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_i \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2) \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 - \\ &\quad \sum_n \sum_i Z_n \int_V \frac{\psi_i^* \psi_i}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} - \sum_i \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \psi_i^* \psi_i d\mathbf{r} = \\ &\quad \sum_i -\frac{1}{2} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2) \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 - \\ &\quad \sum_n Z_n \int_V \frac{\sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \\ &\quad \sum_i -\frac{1}{2} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 - \\ &\quad \sum_n Z_n \int_V \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6.39)$$

Para se obter a energia total deve-se subtrair e/ou adicionar termos à esta equação afim de

obter (6.1). Nota-se que as contribuições da energia cinética e do potencial de interação elétron-núcleo já estão como na equação pra energia total, mas deve-se subtrair $-\frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1$, subtrair $-\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int_V \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ e adicionar $E_{xc}[\rho]$. Logo,

$$E[\rho] = \sum_i \lambda_i - \frac{1}{2} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 + \int_V \rho(\mathbf{r}) \left[\epsilon(\rho(\mathbf{r})) + \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (6.40)$$

6.4 Solução para o átomo de Hélio sem efeitos de correlação

Seja a função de onda expandida em duas funções do tipo Slater com os expoentes dados por Clementi:¹¹

$$\psi_1^\alpha = N_1 c_{11}^\alpha e^{-1.4536r} + N_2 c_{21}^\alpha e^{-2.9109r} \quad (6.41)$$

$$\psi_1^\beta = N_1 c_{11}^\beta e^{-1.4536r} + N_2 c_{21}^\beta e^{-2.9109r} \quad (6.42)$$

Sendo N_1 e N_2 as constantes de normalização. Considerando um sistema em que não haja aplicação de um campo externo, não haverá distinção energética entre os dois elétrons presentes no orbital s . Desta forma resolve-se o problema algébrico apenas uma vez com $c_{ki}^\alpha = c_{ki}^\beta$ e $\rho = 2|\psi_1|^2$. Definindo-se inicialmente os coeficientes como sendo $c_1 = 10$ e $c_2 = 7$, obtém-se a matrizes:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 1.0565 & 1.7719 \\ 1.7719 & 4.2367 \end{bmatrix} \quad (6.43)$$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} 551.5033 & 1118.2 \\ 1118.2 & 257400 \end{bmatrix} \quad (6.44)$$

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} -2.9072 & -3.6554 \\ -3.6554 & -5.8218 \end{bmatrix} \quad (6.45)$$

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} -3.4979 & -4.0927 \\ -4.0927 & -5.9003 \end{bmatrix} \quad (6.46)$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & 0.8375 \\ 0.8375 & 1 \end{bmatrix} \quad (6.47)$$

Resolvendo-se recursivamente obtém-se, após atingir a altoconsistência, os autovalores:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} -0.6 & 0 \\ 0 & 2.0337 \end{bmatrix} \quad (6.48)$$

Com os coeficientes otimizados $c_{11} = -1$ e $c_{21} = 0.0018$. Deste resultado tem-se a densidade do sistema

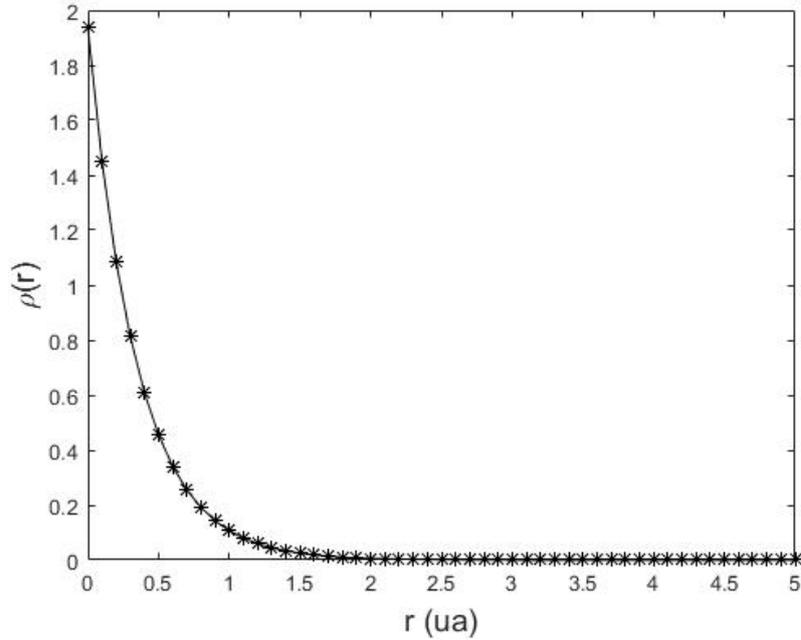


Figura 6.1: Densidade calculada com duas funções do tipo Slater

Integrando-se esta densidade no intervalo $0 < r < 20$ tem-se $N = 1.9941$, ou seja, um erro de 0.3%. Também foi possível obter os potenciais em função de r :

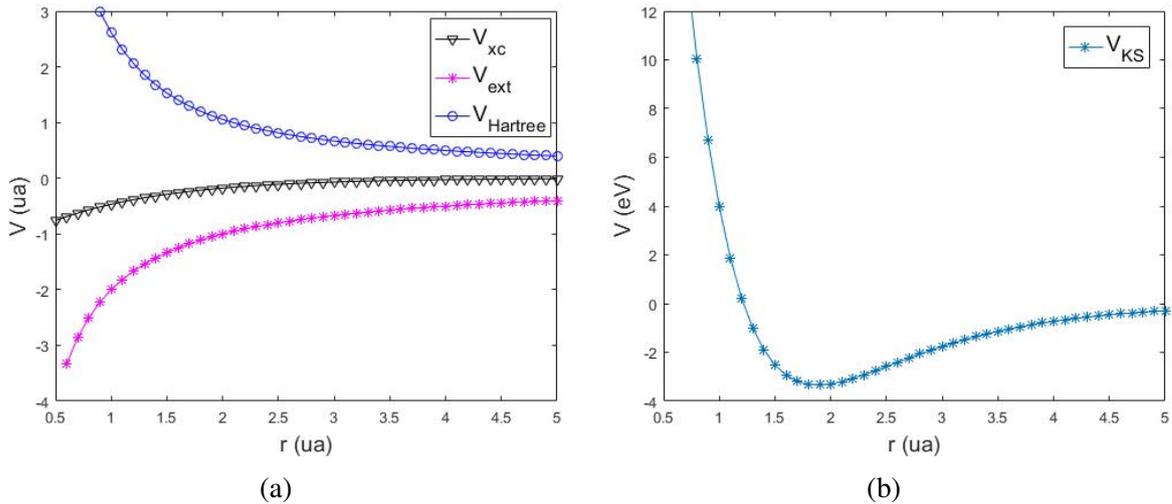


Figura 6.2: Cada contribuição para o potencial - V_{xc} sendo o potencial de troca; V_{ext} é o potencial de interação elétron-núcleo; $V_{Hartree}$ sendo o potencial coulômbico de interação elétron-elétron - em unidades atômicas (a) e o potencial total em eV (b)

O orbital de Khon-Sham de mais alta energia, neste caso há somente um, possui o significado físico de representar a energia de ionização.¹² Sendo assim, tem-se $-\lambda_1 = 15.3eV$ que

representa um erro de -37.71% se comparado com o dado experimental de $24.563eV$.¹³ Neste exemplo em particular foi determinada a energia total do sistema como sendo -2.7 ua, um erro de -7.02% se comparado com o resultado exato de -2.9037 ua.

6.5 Solução para o átomo de Hélio com efeitos de correlação

Em 1972 von Barth e Hedin⁶ obtiveram uma expressão para o termo de correlação para o modelo do gás de elétrons:

$$\epsilon_c = -c_0 \left[\left(1 + \left(\frac{r_s}{r_0} \right)^3 \right) \ln \left(1 + \frac{r_0}{r_s} \right) + \frac{r_s}{2r_0} - \left(\frac{r_s}{r_0} \right)^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (6.49)$$

Para um sistema paramagnético as constantes são definidas como $c_0 = 0.0504$ e $r_0 = 30$, com a variável r_s se relacionando com a densidade segundo a relação $\frac{1}{\rho(r)} = \frac{4\pi}{3}r_s^3$. No artigo original o resultado para a energia de correlação é dado em Rydberg, sendo assim o valor da constante deve ser convertido para unidades atômicas, $c_0 = 0.0252$. A derivada do funcional é obtida pela definição (6.10):

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho} \phi d\mathbf{r} &= \frac{d}{d\epsilon} \int_V (\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} = \\ &= \int_V \phi \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) + (\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) \frac{d}{d\epsilon} \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} = \\ &= \int_V \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho} \phi d\mathbf{r} = \int_V \phi \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d}{d\epsilon} \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) \Big|_{\epsilon=0} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6.50)$$

Para a derivada de $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi)$ aplicada no $\epsilon = 0$, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\epsilon} \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\phi) \Big|_{\epsilon=0} &= -c_0 \left[\left(1 + \frac{Y^3}{r_0\rho(\mathbf{r})} \right) \left(1 + \frac{r_0\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}}{Y} \right)^{-1} \frac{r_0}{3Y\rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}}} - \right. \\ &\left. \frac{Y^3}{r_0^3\rho(\mathbf{r})^2} \ln \left(1 + \frac{r_0\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}}{Y} \right) - \frac{Y}{6r_0\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} + \frac{2Y^2}{3r_0^2\rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}}} \right] \phi \end{aligned} \quad (6.51)$$

Onde $Y = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$. Então,

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho} &= \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) - \rho(\mathbf{r}) c_0 \left[\left(1 + \frac{Y^3}{r_0\rho(\mathbf{r})} \right) \left(1 + \frac{r_0\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}}{Y} \right)^{-1} \frac{r_0}{3Y\rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}}} - \right. \\ &\left. \frac{Y^3}{r_0^3\rho(\mathbf{r})^2} \ln \left(1 + \frac{r_0\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}}{Y} \right) - \frac{Y}{6r_0\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}} + \frac{2Y^2}{3r_0^2\rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}}} \right] \end{aligned} \quad (6.52)$$

Este termo deve ser incluído na equação (6.24) e para calcular a energia total é necessário analisar a contribuição deste novo termo. Seja o segundo termo que multiplica $\rho(\mathbf{r})$ definido como $B(\rho(\mathbf{r}))$. Então,

$$\sum_i \lambda_i^{corr} = \sum_i [\epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) - \rho(\mathbf{r})B(\rho(\mathbf{r}))]\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = [\epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) - \rho(\mathbf{r})B(\rho(\mathbf{r}))]\rho(\mathbf{r}) \quad (6.53)$$

Portanto, para obter a energia total é necessário somar $\int_V \rho(\mathbf{r})^2 B(\rho(\mathbf{r})) dr$ à equação (6.40) com λ sendo o autovalor para a equação de Kohn-Sham incluindo o termo de correlação. Com o efeito de correlação a energia calculada foi de -2.8 ua, um erro de $-3,61\%$. O resultado ainda não está próximo dos dados experimentais, mas a contribuição do termo de correlação para a energia total é evidente. Os gráficos para os potenciais de Kohn-Sham estão representados a seguir:

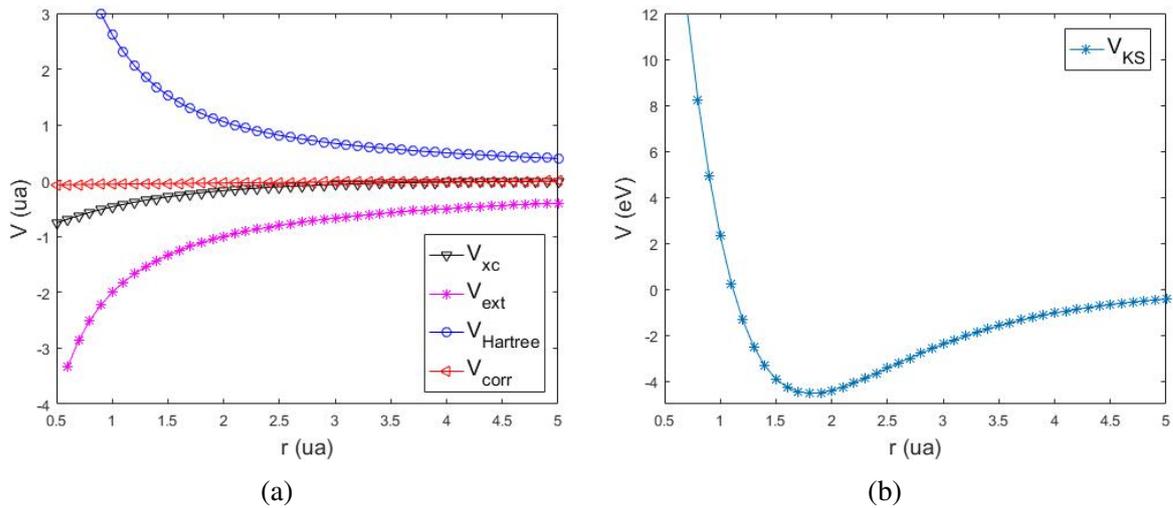


Figura 6.3: Contribuições para o potencial total - V_x sendo o termo de troca; V_{ext} o potencial de interação elétron-núcleo; $V_{Hartree}$ a contribuição da interação coulômbica entre os elétrons; V_{corr} o potencial de correlação - em unidades atômicas (a) e o potencial total em eV (b)

Para melhor visualização, o gráfico do potencial de correlação também é mostrado separadamente:

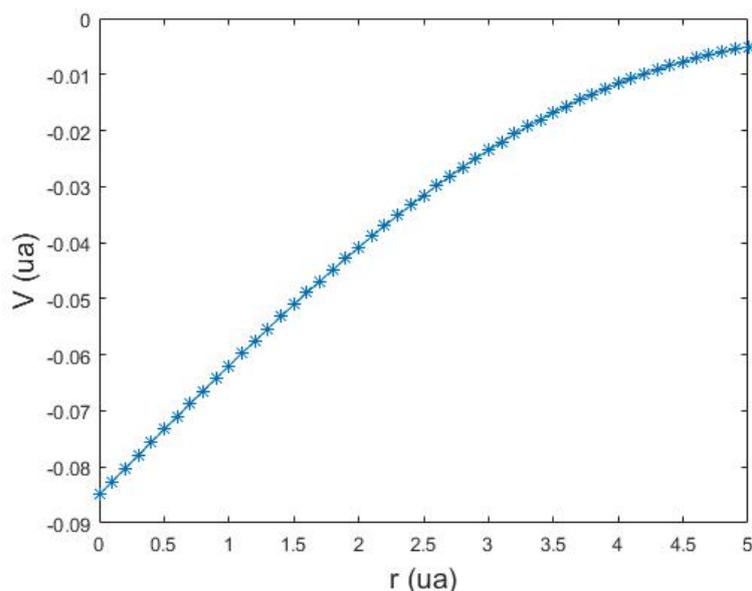


Figura 6.4: Potencial de correlação

As alterações na densidade são muito pequenas para serem visualizadas graficamente.

6.6 Conclusões

Por meio do método dos multiplicadores de Lagrange foi possível obter as equações de Kohn-Sham e expandindo-se a função de onda em um conjunto de base mostrou-se que o problema fica reduzido a resolver um problema de álgebra linear. O presente método foi resolvido para o átomo de hélio de duas formas, uma na qual o efeito de correlação foi desconsiderado e outro no qual o mesmo foi considerado. Para o caso onde negligenciou-se o efeito de correlação foi obtido um resultado com um erro de $-7,02\%$. Levando-se em conta que o funcional de troca utilizado foi o obtido por Dirac para o modelo do gás de elétrons e que foi utilizada uma função de base com dois termos pode-se afirmar que o resultado obtido é satisfatório. Comparando-se este com os modelos de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac, apresentados nos capítulos anteriores, percebe-se o avanço obtido por Kohn e Sham.

Ao se considerar o funcional de correlação obtido por von Barth e Hedin, percebe-se que o erro obtido no cálculo da energia total caiu para $-3,61\%$. Ou seja, o efeito de correlação contribui de forma significativa para a energia total do sistema. É importante notar que os funcionais de troca e correlação utilizados são referentes ao modelo do gás de elétrons, mas não ocorre como nos modelos de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac de retornar resultados pouco precisos para átomos leves. Mais uma vez fica evidente o avanço que o modelo de Kohn-Sham representa para a DFT. Vale notar que ainda hoje há grandes esforços para se obter funcionais cada vez mais precisos e que funcionem para uma grande variedade de sistemas.

Bibliografia

- [1] HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, 136, 3B, p. B864–B871, 1964.
- [2] BECKE, Axel D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of chemical physics**, 140, 18, 18A301-1–18A301-181, 2014.
- [3] KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, 140, 4A, A1133–A1138, 1965.
- [4] MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogrio. Teoria do funcional de densidade. **Qumica Nova**, 18, 1, 44–55, 1995.
- [5] HEDIN, Lars; LUNDQVIST, Bengt I. Explicit local exchange–correlation potentials. **Journal of Physics C: Solid state physics**, 4, 14, 2064–2083, 1971.
- [6] VON BARTH, Ulf; HEDIN, Lars. A local exchange–correlation potential for the spin polarized case. i. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, 5, 13, 1629–1642, 1972.
- [7] VOSKO, Seymour H.; WILK, Leslie; NUSAIR, Marwan. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, 58, 8, 1200–1211, 1980.
- [8] CRAMER, Christopher J.; TRUHLAR, Donald G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 11, 46, 10757–10816, 2009.
- [9] POPLE, John A.; GILL, Peter M. W; JOHNSON, Benny G. KohnSham density-functional theory within a finite basis set. **Chemical physics letters**, 199, 6, 557–560, 1992.
- [10] Roothaan, Clemens Carel Johannes. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of modern physics**, 23, 2, 69–89, 1951.
- [11] ROETTI, Carla; CLEMENTI, Enrico. Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z= 2$ to $Z= 54$. **The Journal of Chemical Physics**, 60, 12, 4725–4729, 1974.
- [12] PERDEW, John P.; LEVY, Mel. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. **Physical Review Letters**, 51, 20, 1884–1887, 1983.
- [13] BARRETT, Jack. **Atomic structure and periodicity**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.

Capítulo 7

DFT em sistemas de muitos elétrons: Clusters de Au_n

7.1 Introdução

Pequenos clusters tem sido amplamente estudados na última década no que diz respeito às suas geometrias, propriedades eletrônicas e também a interação destes com átomos e/ou moléculas.¹⁻¹² Em particular, clusters de ouro possuem aplicações em ciência dos materiais como catalisadores e em ciências médicas como transportadores de drogas.¹³ Haruta¹⁴ e Valden *et al.*¹⁵ reportaram o melhoramento do efeito catalítico do ouro quando suportado por óxidos metálicos. Este tipo de suporte também influencia significativamente o crescimento dos clusters.¹⁶ Como os pequenos clusters são os precursores dos grandes sólidos cristalinos, o entendimento de suas propriedades pode ajudar no entendimento das propriedades dos sólidos.¹⁷

A transferência de carga entre clusters ou superfícies de ouro e moléculas tem uma importante consequência. Este tipo de sistema possui aplicações, como por exemplo, em biosensores,¹⁸ fotodiodos¹⁹ e em eletrônica molecular.²⁰ A cinética da transferência de centros redutores de ferrocenos e rutênio ligados à eletrodos de ouro por meio de pontes de alcanos saturados também tem sido reportada na literatura.²¹⁻²⁵ Ditiols em superfícies de ouro são apresentados como modelos para o entendimento de como a estrutura e funcionalidade em junções do tipo metal-molécula-metal relacionam entre si.²⁶

A escolha de métodos para determinar qual estrutura é a mais estável é uma tarefa difícil.¹ O método coupled-cluster (CC) são extensivamente usados em química quântica para testar e/ou validar funcionais usados na teoria do funcional de densidade (DFT) pelo fato deste método ser tido como de alta qualidade para realizar cálculos de propriedades eletrônicas. Entretanto, Truhlar *et al.*²⁷ publicaram em 2015 um artigo no qual são apresentados melhores resultados obtidos por cálculos utilizando DFT para alguns funcionais de troca e correlação quando comparados com cálculos usando o método CC para átomos de metais de transição. O funcional M08-SO, também considerado neste trabalho, é listado entre os 42 funcionais testados e apresentou melhores resultados quando aplicado ao átomo de zinco.

As propriedades de um sistema podem ser calculadas utilizando-se uma ampla varie-

dade de funcionais existentes na literatura. Alguns destes são mais conhecidos por apresentar melhor performance para alguns sistemas específicos, como por exemplo o B3LYP que é extensivamente utilizado em cálculos envolvendo moléculas orgânicas. Neste sentido, há uma tendência na literatura de que funcionais locais apresentam melhores resultados para metais de transição, como apontado por Cramer e Truhlar.²⁸ Apesar disto, vários funcionais meta híbridos para estudar clusters de ouro tem sido utilizados, entre eles estão M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF and M06-L⁴ e os melhores resultados foram obtidos pelo M06-L. Entretanto, as energias para os dois isômeros do trímero de ouro são quase degeneradas, mas foi encontrado experimentalmente que o triângulo obtuso é o mais estável.²⁹

Becke, em 2014,³⁰ menciona em um artigo de revisão o que ele espera ser a última fronteira para a DFT de sistemas no estado fundamental: o efeito de correlação forte. Este efeito aparece, por exemplo, em sistemas com orbitais d parcialmente preenchidos e novos funcionais têm sido desenvolvidos para tratar de forma precisa estes sistemas.³¹⁻³³ No entanto, no presente capítulo serão utilizados funcionais híbridos e meta híbridos devido aos resultados obtidos por Shi *et al.*⁴

No presente capítulo, resultado de um trabalho publicado na Brazilian Journal of Physics,³⁴ cálculos utilizando a DFT serão realizados e os resultados serão comparados entre o obtido utilizando-se o funcional M06-L, que apresenta o melhor resultado no trabalho de Shi *et al.*,⁴ o M08-SO³⁵ publicado pelo mesmo grupo de desenvolvedores do anterior e também o B3LYP. Após a comparação dos resultados o funcional M08-SO, juntamente com o conjunto de base aug-cc-pVDZ-PP³⁶ e um potencial efetivo (ECP), foi escolhido para a obtenção das estruturas mais estáveis de pequenos clusters de ouro, Au_n (2 ≤ n ≤ 6). O potencial médio relativístico efetivo e os operadores de spin-órbita para os átomos de ouro estão incluídos no potencial efetivo utilizado.³⁷ Também foi realizada a análise populacional dos clusters na ausência de ligantes para a análise de como se dá a distribuição de cargas nos clusters. O novo funcional utilizado indica que a análise populacional de Mulliken (MPA) não apresenta resultados em acordo com dados encontrados na literatura para o trímero de tetrâmero de ouro.^{3,38} A análise populacional natural (NPA), entretanto, apresenta resultados coerentes com os dados para a distribuição de cargas. Estes resultados foram comparados com trabalhos que tratam da interação entre pequenos clusters de ouro e elétrons doadores e receptores no intuito de relacioná-los.

7.2 Detalhes computacionais

Os cálculos foram realizados utilizando-se o software MOLPRO.³⁹ Dois funcionais encontrados na literatura, B3LYP e o M06-L, para estudar clusters de ouro^{3,4,40} e outro funcional ainda não reportado para este sistema, o M08-SO³⁵, foram utilizados. O ECP utilizado foi o CRENB³⁷ e algumas funções de base foram testadas.

Cada estrutura foi pré-otimizada utilizando-se o método de Hartree-Fock e em seguida foi feita uma segunda otimização utilizando-se a DFT. O método de otimização implementado no MOLPRO é o desenvolvido por Eckert⁴¹ e este foi estabelecido com os critérios de convergência padrões do software, sendo estes: máxima componente do gradiente menor do que 3×10^{-4} ua e a máxima variação de energia sendo menor que 10^{-6} ua; ou a máxima componente do gradiente sendo menor que 3×10^{-4} ua e a componente máxima do passo da otimização sendo menor do que 3×10^{-4} ua. O limite para o cálculo da energia também foi estabelecido como o padrão do MOLPRO, que é estabelecido em 10^{-7} ua para ambos os métodos utilizados nas otimizações.

Após este procedimento, a distribuição de carga foi obtida pela análise populacional de Mulliken (MPA) utilizando-se ainda o mesmo software e também utilizou-se o software de código aberto JANPA⁴² para se obter realizar a análise populacional natural (NPA).

7.3 Resultados e discussões

Escolhendo o método

Para testar o método comparou-se a energia de coesão, comprimento de ligação e a frequência vibracional para o dímero de ouro obtidas com dados experimentais. Os resultados se encontram na Tabela 7.1. Para cada estrutura otimizada a energia de coesão é dada pela diferença entre a energia do átomo isolado e a energia por átomo do cluster::

$$E_c = E_{Au} - \frac{E_{Au_n}}{n} \quad (7.1)$$

na qual E_{Au} é a energia para o átomo isolado, E_{Au_n} é a energia do cluster e n é o número de átomos no cluster.

Tabela 7.1: Energia de coesão, EC (kcal/mol), comprimento de ligação, R (Å) e frequências vibracionais, ν (cm^{-1}) para o dímero de ouro

Funcional	Conjunto de Base	ECP	EC	R	ν
M06-L	LANL2DZ M.T.	CRENBL	26,3	2,557	168,12
B3LYP	LANL2DZ M.T.	CRENBL	23,4	2,579	160,99
M08-SO	LANL2DZ M.T.	CRENBL	22,4	2,587	165,83
M06-L	LANL2DZ	CRENBL	26,1	2,562	164,99
B3LYP	LANL2DZ	CRENBL	23,2	2,585	158,57
M08-SO	LANL2DZ	CRENBL	22,3	2,590	165,34
M06-L	aug-cc-pVTZ-PP	CRENBL	41,2	2,459	194,48
M08-SO	aug-cc-pVTZ-PP	CRENBL	36,0	2,476	195,51
M08-SO	aug-cc-pVDZ-PP	CRENBL	26,8	2,450	203,57
B3LYP	aug-cc-pVDZ-PP	CRENBL	28,0	2,448	201,95
B3LYP	Def2-QZVPD	CRENBL	24,6	2,505	176,41
M06-L	Def2-QZVPD	CRENBL	28,4	2,507	175,04
M06-L	Def2-TZVP	CRENBL	26,8	2,527	170,00
exp.			⁴³ 26,6 ± 0,1	⁴⁴ 2,47	⁴⁴ 190,09

Os funcionais que apresentaram melhores resultados para as frequências vibracionais e comprimento de ligação foram o M06-L e M08-SO juntamente com o conjunto de base aug-cc-pVTZ-PP e o ECP CRENBL. Entretanto, os resultados para as energias de coesão não estão próximas do valor experimental. Para este parâmetro os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o funcional M06-L com os conjuntos de base LANL2DZ para metais de transição⁴⁵ e Def2-TZVP com o ECP CRENBL e o funcional M08-SO com o conjunto de base aug-pVDZ-PP e o mesmo ECP mencionado anteriormente, sendo que este último fornece melhores resultados para o comprimento de ligação. Para estes três casos foi calculada a energia de ionização vertical, ou seja, quando o processo ocorre sem alteração da geometria do cluster.

Tabela 7.2: Energia de ionização para o dímero Au₂, IE (eV)

Fncional	Conjunto de Base	ECP	EI
M08-SO	aug-cc-pVDZ-PP	CRENBL	9,26
M06-L	Def2-TZVP	CRENBL	8,96
M06-L	LANL2DZ M.T.	CRENBL	8,89
exp.			⁴⁶ 9,50

Como não há resultados na literatura para clusters de ouro utilizando-se o funcional M08-SO e este forneceu os melhores resultados no geral com o conjunto de base aug-cc-pVDZ-PP, nós escolhemos utilizar estes parâmetros para prosseguir com os cálculos.

Estruturas otimizadas para Au_n (2 < n ≤ 6)

Os resultados das otimizações estão representados na Tabela 7.3 e Figura 7.1. Os resultados para cada valor de n são apresentados a seguir:

n=3: Foram determinados dois isômeros para o trímero de ouro. Um com geometria de triângulo agudo com o menor comprimento de ligação 2,48 Å e maiores comprimentos de ligação 2,69 Å e outro com geometria de triângulo obtuso com menores comprimentos de ligação 2,45 Å e maior comprimento de ligação 2,84 Å. O triângulo obtuso é mais estável por 1,23 kcal/mol. A energia calculada para o triângulo obtuso está de acordo com dados experimentais para o triângulo “bent” que é $28,2 \pm 0,6$ kcal mol⁻¹ determinado por Hilpert e Ginge- rich⁴⁷. O fato de o triângulo obtuso ser o mais estável está de acordo com dados de cálculos reportados na literatura^{3,4,48-51} e com dados experimentais.²⁹

n=4: Neste caso também foram determinados dois isômeros. A estrutura com formato em Y foi determinada como a mais estável por 0,67 kcal/mol se comparada com a estrutura em forma de losango. Esta ordem de estabilidade depende do método utilizado para realizar os cálculos.⁴ Os resultados para a energia de coesão do losango neste trabalho está em acordo com o melhor valor determinado por Shi *et al.*⁴ Entretanto a ordem de estabilidade reportada na literatura é a inversa ao determinada neste trabalho.

n=5: Para o pentâmero também foram determinadas duas estruturas, com as formas de X e W, na qual a estrutura em W é a mais estável por 2,18 kcal/mol. O fato de a estrutura em W ser a mais estável está de acordo com dados encontrados na literatura.^{2-4,6,7,48-51} A energia de coesão está de acordo com a determinada por Wang *et al.*⁶

n=6: Para o hexâmero foi obtido uma geometria triangular planar, que também é repor- tada na literatura^{2,3,6,7,48-51} e o valor pra energia de coesão também está de acordo com o valor obtido por Wang *et al.*⁶

Tabela 7.3: Valores para energia de coesão, CE (kcal/mol), energia de ionização, IE (eV), para Au_n

n	CE	IE
2	26,8	9,33
3 _{Agudo}	27,9	6,89
3 _{Obtuso}	29,1	8,54
4 _Y	38,0	8,06
4 _{Losango}	37,3	7,79
5 _X	40,5	6,77
5 _W	42,7	7,47
6	51,0	8,67

Os resultados apresentados neste trabalho mostram uma tendência de que a energia coe- siva aumente na medida em que o número de átomos aumenta. Tomando a diferença de segunda

ordem, definida como $\Delta_{2E}(Au_n) = E(Au_{n-1}) + E(Au_{n+1}) - 2E(Au_n)$, aplicada para as estruturas mais estáveis aqui reportadas obtêm-se que os clusters com número par de átomos são relativamente mais estáveis.

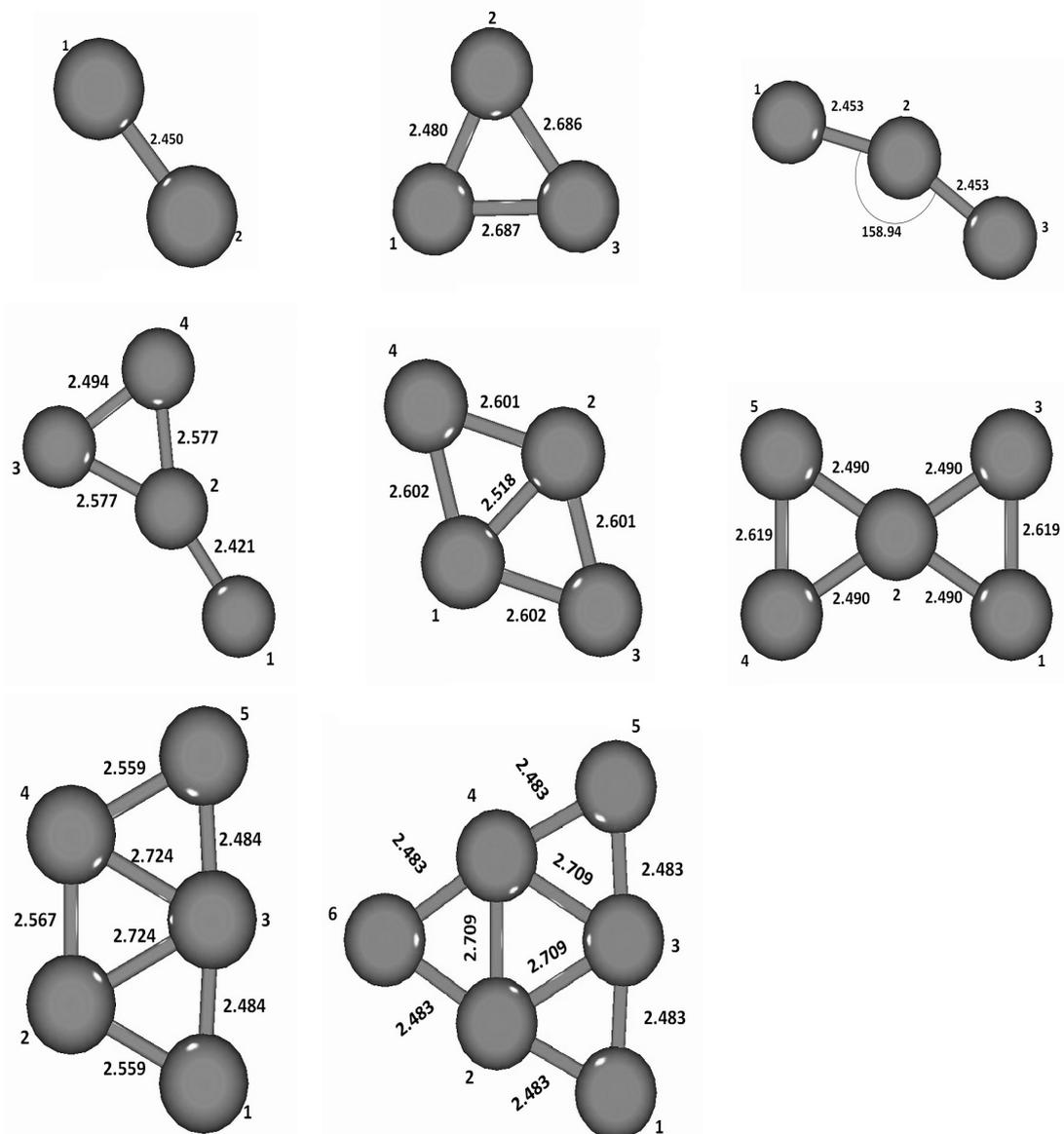


Figura 7.1: Geometrias otimizadas com distâncias em Å e ângulo para o triângulo obtuso em graus

Análise populacional de Mulliken

Os resultados para a análise populacional de Mulliken estão representados na Tabela 7.4. Observa-se que para o trímero de ouro a alteração do ângulo acarreta uma inversão da carga transferida e esta é simétrica para o triângulo obtuso e quase simétrica, por uma diferença na terceira casa decimal, para o triângulo agudo. Isto é esperado, uma vez que os dois triângulos possuem simetria C_{2v} . A geometria em forma de Y apresenta transferência de carga para o átomo 1 e observa-se que, como a parte triangular da estrutura é composta por um triângulo

agudo, a transferência de carga segue o mesmo padrão do trímero agudo, mas neste tetrâmero toda a carga é transferida para o átomo 1. Para o losango a transferência de carga ocorre dos átomos 3 e 4 para os 1 e 2. Para o pentâmero em forma de X a carga é transferida do átomo central para os demais e para a geometria em forma de W a transferência ocorre dos átomos 2 e 4 para os demais. O hexâmero possui as cargas negativas concentradas nos átomos presentes nos vértices do triângulo.

Por meio da análise da distribuição de cargas no cluster é possível prever em qual posição um composto doador ou receptor de elétrons irá interagir mais eficientemente com o cluster. Por exemplo, para um doador de elétrons, espera-se que a adsorção no trímero de ouro ocorra próximo aos átomos 1 e 2 para o triângulo agudo e próximo ao átomo 2 para o triângulo obtuso. Para o cluster em forma de Y espera-se que a adsorção mais eficiente ocorra próximo aos átomos 3 e 4 no plano do cluster ou aos átomos 2,3 e 4 fora do plano da estrutura. A adsorção no losango deve ocorrer próximo aos átomos 3 e 4. Para a geometria em forma de X espera-se que a interação ocorra fora do plano do cluster próximo ao átomo 2 e para a estrutura em forma de W espera-se que a adsorção ocorra próximo aos átomos 2 e 4. Para o hexâmero a interação deve ocorrer nas proximidades dos átomos 2, 3 e 4.

Tabela 7.4: Resultados para a análise populacional de Mulliken

Cluster	Átomo	N(r_k)					$N = \sum_{r_k} N(r_k)$	Carga
		s	p	d	f	g		
Au ₂	1	3,228	5,840	9,915	0,017	0,000	19,000	0,000
	2	3,228	5,840	9,915	0,017	0,000	19,000	0,000
Au _{3agudo}	1	3,124	5,895	9,895	0,021	0,000	18,936	0,064
	2	3,123	5,894	9,896	0,022	0,000	18,934	0,066
	3	3,274	5,974	9,871	0,011	0,000	19,130	-0,130
Au _{3obtusoso}	1	3,450	5,903	9,958	0,018	0,000	19,328	-0,328
	2	2,597	5,850	9,860	0,036	0,000	18,344	0,656
	3	3,450	5,903	9,958	0,018	0,000	19,328	-0,328
Au _{4losango}	1	2,967	6,246	9,907	0,031	0,000	19,151	-0,151
	2	2,967	6,246	9,907	0,031	0,000	19,151	-0,151
	3	3,078	5,881	9,874	0,016	0,000	18,849	0,151
	4	3,078	5,881	9,874	0,016	0,000	18,849	0,151
Au _{4Y}	1	3,506	5,842	9,924	0,019	0,000	19,292	-0,292
	2	2,487	6,463	9,776	0,043	0,000	18,771	0,230
	3	3,155	5,876	9,915	0,025	0,000	18,971	0,029
	4	3,155	5,872	9,914	0,025	0,000	18,967	0,033
Au _{5X}	1	3,212	5,882	9,924	0,019	0,000	19,036	-0,036
	2	2,413	6,687	9,699	0,054	0,000	18,853	0,147
	3	3,212	5,882	9,924	0,019	0,000	19,037	-0,037
	4	3,212	5,882	9,924	0,019	0,000	19,036	-0,036
	5	3,212	5,882	9,924	0,019	0,000	19,037	-0,037
Au _{5W}	1	3,276	5,834	9,897	0,026	0,000	19,033	-0,033
	2	2,869	5,969	9,858	0,025	0,000	18,721	0,279
	3	2,708	6,894	9,848	0,043	0,000	19,492	-0,492
	4	2,869	5,969	9,858	0,025	0,000	18,721	0,279
	5	3,276	5,834	9,897	0,026	0,000	19,033	-0,033
Au ₆	1	3,671	5,690	9,900	0,032	0,000	19,293	-0,293
	2	2,540	6,377	9,746	0,043	0,000	18,706	0,294
	3	2,541	6,379	9,745	0,043	0,000	18,709	0,291
	4	2,540	6,377	9,746	0,043	0,000	18,706	0,294
	5	3,671	5,690	9,900	0,032	0,000	19,293	-0,293
	6	3,671	5,689	9,900	0,032	0,000	19,293	-0,293

Análise populacional natural (NPA)

Os resultados para a NPA⁴² estão representados na Tabela 7.5. É possível notar algumas diferenças entre as duas análises realizadas. A alteração do ângulo no trímico não altera o sentido do fluxo de cargas, apenas a quantidade transferida. Para o losango a transferência de carga ocorre dos átomos 1 e 2 para os demais, resultado que está de acordo com o trabalho de Siddiqui *et al.*³ Para a estrutura em forma de Y a carga é transferida dos átomos na base da parte triangular para os átomos 1 e 2, mas diferentemente apenas uma pequena quantidade é transferida para o átomo 1 e a maior parte da carga fica concentrada no átomo 2. No pentâmico em forma de X as cargas são transferidas para o átomo central e no pentâmico em forma de W a carga é transferida para o átomo 3. Para o hexâmico a transferência de carga ocorre dos átomos

nos vértices para os demais.

Predição para as posições de adsorção

A análise para as possíveis posição de interação será baseada na deficiência ou excesso de carga eletrônica nos clusters, já que seria mais provável que átomos que doam densidade eletrônica interajam mais efetivamente com átomos com deficiência de elétrons. Um raciocínio análogo pode ser feito para receptores de elétrons.

Resultados para adsorção do átomo de mercúrio, que é um doador de elétrons para o cluster de ouro,³ e resultados para adsorção de O₂, que é um acceptor de elétrons,³⁸ serão discutidos. Uma análise numérica prévia dos resultados para a MPA demonstrou que os resultados obtidos por esta não são apropriados para esta análise. Sendo assim, faz-se a análise considerando os resultados obtidos pela NPA.

A posição de interação dos clusters de ouro com um doador ou receptor de elétrons pode ser prevista utilizando-se o método NPA. Para a interação com um doador de elétrons com o trímero uma diferença é observada se é considerado o triângulo agudo ou obtuso. Se o doador é posicionado próximo à base do triângulo, a interação mais efetiva será com o triângulo obtuso, uma vez que os átomos 1 e 3 tem uma maior deficiência eletrônica. Se o doador é colocado próximo ao topo do triângulo, a interação mais efetiva ocorrerá com o triângulo agudo, já que este possui uma carga negativa menor no átomo nesta posição. Para a estrutura em forma de Y deve-se esperar que a interação será mais eficiente se o doador é posicionado próximo aos átomos 3 e 4. Analisando o losango, a geometria mais estável resultará da interação entre o doador e os átomos 1 e 2. Para cluster em forma de X a estrutura mais estável será aquela na qual o doador se posiciona próximo aos vértices da estrutura ou formando pontes entre estes. Em relação geometria em forma de W, o doador de elétrons estará mais próximo de átomos deficientes de elétrons ligando-se aos átomos 2 e 4 por meio de uma ponte. No hexâmero o doador provavelmente se ligará mais efetivamente aos átomos nos vértices do triângulo.

Se um receptor de elétrons é posicionado no topo do trímero espera-se que a estrutura mais estável será o triângulo obtuso, já que este possui uma maior carga negativa nesta posição. Se o acceptor é posicionado próximo à base do triângulo, a interação mais efetiva irá ocorrer com o triângulo agudo, já que os átomos da base nesta estrutura são menos positivos. Para o losango a interação mais efetiva deve ocorrer próximo aos átomos 3 e 4 e para a estrutura em forma de Y a geometria mais estável será quando o acceptor estiver próximo aos átomos 1 e 2. Para o cluster em forma de X a interação mais efetiva deve ser aquela na qual o acceptor é posicionado fora do plano do cluster, próximo ao átomo central. Para o pentâmero em forma de W espera-se que a interação ocorra próximo ao átomo 3. Para o hexâmero, pode-se prever que a interação

ocorrerá mais favoravelmente com os átomos 2, 3 e 4.

Tabela 7.5: Dados obtidos pela NPA

Cluster	Átomo	População nos orbitais					População eletrônica	Carga
		s	p	d	f	g		
Au ₂	1	3,163	6,131	9,288	0,02	0,000	19,000	0,000
	2	3,163	6,131	9,288	0,002	0,000	19,000	0,000
Au ₃ agudo	1	3,082	6,248	9,609	0,002	0,000	18,941	0,059
	2	3,081	6,248	9,609	0,002	0,000	18,940	0,060
	3	3,316	6,186	9,615	0,001	0,000	19,119	-0,119
Au ₃ obtusos	1	3,040	6,096	9,691	0,002	0,000	18,828	0,172
	2	3,479	6,325	9,536	0,003	0,000	19,343	-0,343
	3	3,040	6,096	9,691	0,002	0,000	18,828	0,172
Au ₄ losango	1	2,971	6,517	9,482	0,003	0,000	18,973	0,027
	2	2,971	6,517	9,482	0,003	0,000	18,974	0,026
	3	3,367	6,143	9,515	0,002	0,000	19,026	-0,026
	4	3,367	6,143	9,515	0,002	0,000	19,026	-0,026
Au ₄ Y	1	3,300	6,086	9,624	0,002	0,000	19,012	-0,012
	2	3,443	6,585	9,369	0,004	0,000	19,402	-0,402
	3	3,033	6,211	9,546	0,003	0,000	18,793	0,207
	4	3,033	6,211	9,546	0,003	0,000	18,793	0,207
Au ₅ X	1	3,070	6,178	9,534	0,002	0,000	18,784	0,216
	2	2,429	7,170	9,257	0,008	0,000	19,864	-0,864
	3	3,070	6,178	9,534	0,002	0,000	18,784	0,216
	4	3,070	6,178	9,534	0,002	0,000	18,784	0,216
	5	3,070	6,178	9,534	0,002	0,000	18,784	0,216
Au ₅ W	1	3,233	6,153	9,490	0,003	0,000	18,878	0,122
	2	3,110	6,382	9,454	0,003	0,000	18,948	0,052
	3	3,253	6,744	9,346	0,004	0,000	19,347	-0,347
	4	3,110	6,382	9,454	0,003	0,000	18,948	0,052
	5	3,233	6,153	9,490	0,003	0,000	18,878	0,122
Au ₆	1	3,230	6,146	9,450	0,004	0,000	18,830	0,170
	2	3,217	6,671	9,277	0,004	0,000	19,170	-0,170
	3	3,217	6,671	9,277	0,004	0,000	19,170	-0,170
	4	3,217	6,671	9,277	0,004	0,000	19,170	-0,170
	5	3,230	6,146	9,450	0,004	0,000	18,830	0,170
	6	3,230	6,146	9,450	0,004	0,000	18,830	0,170

Comparando estas previsões com os resultados obtidos por Siddiqui *et al.*³ para as estruturas mais estáveis é possível observar que nossas previsões estão de acordo com os resultados obtidos por estes. Comparando com os resultados de Joshi *et al.*³⁸ para o trímero de ouro é possível explicar a estabilidade da molécula de oxigênio com o triângulo agudo quando esta é posicionada próximo à base. Entretanto, esperava-se que a estrutura mais estável seria aquela na qual o receptor de elétrons fosse posicionado no topo do triângulo, como encontrado por Metiu *et al.*⁵ Esta configuração determinada por Joshi *et al.*³⁸ é explicada com base na sobreposição dos orbitais moleculares, mas é mencionado no mesmo trabalho que a análise dos orbitais também pode prever erroneamente a interação mais estável. Mesmo assim, dada o local

de interação é possível prever a geometria do cluster baseando-se na distribuição de cargas e no fato de o ligante ser um receptor ou doador de elétrons.

Em adição à esta análise, a configuração mais estável por Kuang *et al.*⁹ para a adsorção da molécula de NO, que é um receptor de elétrons, no trímero de ouro é aquela na qual o NO é posicionado no topo do triângulo. Resultado este que está de acordo com o fato de o átomo nesta posição do cluster conter o acúmulo de cargas negativas de acordo com o presente trabalho. Contudo, a estabilidade das estruturas irá depender do método utilizado, como demonstrado pelas diferenças nos trabalhos de Joshi *et al.*³⁸ e Metiu *et al.*⁵ sobre a adsorção do oxigênio em trímeros de ouro.

7.4 Conclusões

O funcional M08-SO usado nesse trabalho tem uma excelente performance em descrever as energias de coesão para clusters de ouro em relação aos dados experimentais. Para os clusters com as geometrias de triângulo obtuso, losango e pentâmero em forma de W, os resultados mostram uma diferença menor que 1 kcal mol⁻¹, exceto pelo pentâmero de ouro, com dados calculados por Shi *et al.*⁴ Nossos resultados mostram uma faixa entre 0 e 6,3 kcal mol⁻¹ se comparado com os resultados de Mancera e Benoit.⁵⁰ As energias de band gap encontradas neste trabalho foram superestimadas, entretanto, como as energias de coesão e ionização são determinadas por diferenças de energia, o erro em cada cálculo é cancelado. As geometrias obtidas nesse trabalho são todas planares, o que está de acordo com os resultados encontrados na literatura.

A carga atômica bruta encontrada pela análise populacional de Mulliken não está de acordo com os resultados encontrados na literatura. Então, pode-se concluir que a análise de Mulliken não é indicada para este sistema ao utilizar os parâmetros deste capítulo. De fato, Reed *et al.*⁵² aponta que esta análise é muito sensível ao conjunto de base e conforme o conjunto de base é ampliado para obter maior precisão, essa metodologia se torna ainda mais sensível. Contudo, a análise NPA realizada resulta em uma carga atômica bruta que nos permite prever as posições mais estáveis de interação entre doadores ou receptores de elétrons com as geometrias aguda e obtusa do trímero de ouro.

O funcional M08-SO fornece bons resultados para pequenos clusters de ouro, principalmente para o dímero e o trímero que diferem dos dados experimentais por $0,2 \pm 0,1$ e $0,9 \pm 0,6$ kcal mol⁻¹, respectivamente. A tendência para maior estabilidade de clusters com número par de átomos é também obtida neste trabalho.

Bibliografia

- [1] GRÖNBECK, Henrik; ANDREONI, Wanda. Gold and platinum microclusters and their anions: comparison of structural and electronic properties. **Chemical Physics**, 262, 1, 1–14, 2000.
- [2] PHALA, Noko S.; KLATT, Gnter; VAN STEEN, Eric. A DFT study of hydrogen and carbon monoxide chemisorption onto small gold clusters. **Chemical physics letters**, 395, 1–3, 33–37, 2004.
- [3] SIDDIQUI, Shamooh Ahmad *et al.*. Quantum chemical study of the interaction of elemental Hg with small neutral, anionic and cationic Au_n (n= 16) clusters. **Materials Research Bulletin**, 48, 3, 995–1002, 2013.
- [4] SHI, Yuan-Kun; LI, Zhen Hua; FAN, Kang-Nian. Validation of Density Functional Methods for the Calculation of Small Gold Clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, 114, 37, 10297–10308, 2010.
- [5] VARGANOV, Sergey A.; OLSON, R. M.; GORDON, M. S.; METIU, H. The interaction of oxygen with small gold clusters. **The Journal of chemical physics**, 119, 5, 2531–2537, 2003.
- [6] WANG, Jinlan; WANG, Guanghou; ZHAO, Jijun. Density-functional study of Au_n (n=220) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. **Physical Review B**, 66, 3, 035418-1–035418-6, 2002.
- [7] WU, Xueyuan; SENAPATI, L.; NAYAK, S. K.; SELONI, A.; HAJALIGOL, M. A density functional study of carbon monoxide adsorption on small cationic, neutral, and anionic gold clusters. **The Journal of chemical physics**, 117, 8, 4010–4015, 2002.
- [8] LEGAULT, Marc D.; BACELO, Daniel E. Theoretical study of the adsorption of bisulfate on small gold clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, 106, 39, 9059–9064, 2002.
- [9] KUANG, X. J.; WANG, X. Q.; LIU, G. B. All-electron scalar relativistic calculation on the interaction between nitric monoxide and small gold cluster. **The European Physical Journal D**, 61, 1, 71–80, 2011.
- [10] CHEN, Xin. SUN, S.; LI, F.; WANG, X.; XIA, D. The interactions of oxygen with small gold clusters on nitrogen-doped graphene. *Molecules*, 18, 3, 3279–3291, 2013.
- [11] BÖYÜKATA, M.; BORGES, E.; BELCHIOR, J. C.; BRAGA, J. P. Structures and energetics of CO₂Ar_n clusters (n= 121) based on a non-rigid potential model. **Canadian journal of chemistry**, 85, 1, 47–55, 2007.
- [12] BÖYÜKATA, M.; BORGES, E.; BRAGA, J. P.; BELCHIOR, J. C. Size evolution of structures and energetics of iron clusters (Fe_n, n ≤ 36): Molecular dynamics studies using a LennardJones type potential. **Journal of alloys and compounds**, 403, 1-2, 349–356, 2005.
- [13] MCGUIGAN, Michael; DAVENPORT, J. W. Computational Exploration of the Nanogold Energy Landscape. **arXiv preprint arXiv:0912.5316**, 2009.
- [14] HARUTA, Masatake. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis today**, 36, 1, 153–166, 1997.
- [15] VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, Dz W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. **Science**, 281, 5383, p. 1647–1650, 1998.
- [16] DONG, Shan; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; MAO, J.; YANG, Z. First principles study on the adsorption of Au dimer on metal-oxide surfaces: The implications for Au growing. **Applied Surface Science**, 426, 554–561, 2017.
- [17] JORGE, Francisco E.; FERREIRA, I. B.; SOPRANI, D. D.; GOMES, T. Estimating the impact of an all-electron basis set and scalar relativistic effects on the structure, stability, and reactivity of small copper clusters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 27, 1, 127–135, 2016.
- [18] CALVO, E. J.; DANILOWICZ, C.; LAGIER, C.; MANRIQUE, J.; OTERO, M. Characterization of self-assembled redox polymer and antibody molecules on thiolated gold electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, 19, 10, 1219–1228, 2004.
- [19] BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D.; BROWN, A.; MARKS, R.; MACKAY, K.; FRIEND, R.; BURNS, P.; HOLMES, A. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, 347, 6293, 539–541, 1990.
- [20] JOACHIM, Ch; GIMZEWSKI, J. K.; AVIRAM, and A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. **Nature**, 408, 6812, 541–548, 2000.

- [21] CHIDSEY, Christopher E. D. Free energy and temperature dependence of electron transfer at the metal-electrolyte interface. **Science**, 251, 4996, 919–922, 1991.
- [22] SMALLEY, John F. *et al.*. Interfacial electron-transfer kinetics of ferrocene through oligophenyleneethynylene bridges attached to gold electrodes as constituents of self-assembled monolayers: Observation of a non-monotonic distance dependence. **Journal of the American Chemical Society**, 126, 44, p. 14620–14630, 2004.
- [23] SUMNER, J. J.; WEBER, K. S.; HOCKETT, L. A.; CREAGER, S. E. Long-range heterogeneous electron transfer between ferrocene and gold mediated by n-alkane and N-alkyl-carboxamide bridges. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 31, 7449–7454, 2000.
- [24] BREVNOV, Dmitri A.; FINKLEA, Harry O.; VAN RYSWYK, Hal. Ac voltammetry studies of electron transfer kinetics for a redox couple attached via short alkanethiols to a gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 500, 1-2, 100–107, 2001.
- [25] SMALLEY, John F. *et al.*. Heterogeneous electron-transfer kinetics for ruthenium and ferrocene redox moieties through alkanethiol monolayers on gold. **Journal of the American Chemical Society**, 125, 7, 2004–2013, 2003.
- [26] YOU, Tingting *et al.*. A DFT study on surface-enhanced Raman spectroscopy of aromatic dithiol derivatives adsorbed on gold nanojunctions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 188, 222–229, 2018.
- [27] XU, Xuefei; ZHANG, W.; TANG, M.; TRUHLAR, D. G. Do Practical Standard Coupled Cluster Calculations Agree Better than Kohn-Sham Calculations with Currently Available Functionals When Compared to the Best Available Experimental Data for Dissociation Energies of Bonds to 3d Transition Metals?. **Journal of chemical theory and computation**, 11, 5, 2036–2052, 2015.
- [28] CRAMER, Christopher J.; TRUHLAR, Donald G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 11, 46, 10757–10816, 2009.
- [29] HOWARD, J. A.; SUTCLIFFE, R.; MILE, B. The geometric and electronic structures of small metal clusters of group 1B metals. **Surface Science**, 156, 214–227, 1985.
- [30] BECKE, Axel D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of chemical physics**, 140, 18, 18A301-1 – 18A301-18, 2014.
- [31] VUCKOVIC, Stefan; GORI-GIORGI, Paola. Simple Fully Nonlocal Density Functionals for Electronic Repulsion Energy. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 8, 13, 2799–2805, 2017.
- [32] JOHNSON, Erin R.; BECKE, Axel D. Communication: DFT treatment of strong correlation in 3d transition-metal diatomics. **The Journal of Chemical Physics**, 146, 21, 211105-1 – 211105-4, 2017.
- [33] VUCKOVIC, Stefan; IRONS, T. J. P.; SAVIN, A.; TEALE, A. M.; GORI-GIORGI, P. Exchange-correlation functionals via local interpolation along the adiabatic connection. **Journal of chemical theory and computation**, 12, 6, 2598–2610, 2016.
- [34] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. DFT Study of Small Gold Clusters, Au_n (2 ≤ n ≤ 6): Stability and Charge Distribution Using M08-SO Functional. **Brazilian Journal of Physics**, 48, 4, 390–397, 2018.
- [35] ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 4, 11, 1849–1868, 2008.
- [36] PETERSON, Kirk A.; PUZZARINI, Cristina. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. **Theoretical Chemistry Accounts**, 114, 4-5, 283–296, 2005.
- [37] ROSS, R. B. *et al.*. A binitio relativistic effective potentials with spinorbit operators. IV. Cs through Rn. **The Journal of chemical physics**, 93, 9, 6654–6670, 1990.
- [38] JOSHI, Ajay M.; DELGASS, W. Nicholas; THOMSON, Kendall T. Analysis of O₂ Adsorption on Binary Alloy Clusters of Gold: Energetics and Correlations. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, 46, 23373–23387, 2006.
- [39] WERNER, HansJoachim *et al.*. Molpro: a generalpurpose quantum chemistry program package. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, 2, 2, 242–253, 2012.

- [40] CHAN, Bun; YIM, Wai-Leung. Accurate computation of cohesive energies for small to medium-sized gold clusters. **Journal of chemical theory and computation**, 9, 4, 1964–1970, 2013.
- [41] ECKERT, Frank; PULAY, Peter; WERNER, HansJoachim. Ab initio geometry optimization for large molecules. **Journal of computational chemistry**, 18, 12, 1473–1483, 1997.
- [42] NIKOLAIENKO, Tymofii Y.; BULAVIN, Leonid A.; HOVORUN, Dmytro M. JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform. **Computational and Theoretical Chemistry**, 1050, 15–22, 2014.
- [43] JAMES, Andrew M.; KOWALCZYK, P.; SIMARD, B.; PINEGAR, J.; MORSE, M. The $A\ 1u\ X0^+$ g System of Gold Dimer. **Journal of Molecular Spectroscopy**, 168, 2, 248–257, 1994.
- [44] MORSE, Michael D. Clusters of transition-metal atoms. **Chemical Reviews**, 86, 6, 1049–1109, 1986.
- [45] HAY, P. Jeffrey; WADT, Willard R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of chemical physics**, 82, 1, 270–283, 1985.
- [46] JACKSCHATH, C.; RABIN, I.; SCHULZE, W. Electronic structures and related properties. electron impact ionization potentials of gold and silver clusters Men, n 22. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, 96, 9, 1200–1204, 1992.
- [47] HILPERT, K.; GINGERICH, K. A. Atomization enthalpies of the molecules Cu_3 , Ag_3 , and Au_3 . **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, 84, 8, 739–745, 1980.
- [48] TAFOUGHALT, M. A.; SAMAH, M. Structural properties and relative stability of silver-doped gold clusters $AgAu_{n-1}$ (n= 3-13): Density functional calculations. **Computational and Theoretical Chemistry**, 1033, 23–30, 2014.
- [49] DE BAS, B. Soul; FORD, M. J.; CORTIE, M. B. Low energy structures of gold nanoclusters in the size range 3-38 atoms. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 686, 1-3, 193–205, 2004.
- [50] MANCERA, Luis A.; BENOIT, David M. Vibrational anharmonicity of small gold and silver clusters using the VSCF method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 18, 1, 529–549, 2016.
- [51] JORGE, Francisco E.; SANTOSA, Alexsandro S. Structures, Stabilities, Reactivities, and (Hyper) Polarizabilities of Small Gold Clusters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 29, 4, 838–844, 2018.
- [52] REED, Alan E.; WEINSTOCK, Robert B.; WEINHOLD, Frank. Natural population analysis. **The Journal of Chemical Physics**, 83, 2, 735–746, 1985.5

Conclusões

Na presente dissertação foram mostradas em detalhe as deduções de alguns métodos utilizados em cálculos de estrutura eletrônica juntamente com algumas aplicações em problemas simples, com a intenção de facilitar o entendimento do que foi feito e possibilitar a um estudante com o conhecimento básico de mecânica quântica o aprendizado de alguns dos métodos utilizados. Além disso, foi possível estabelecer as condições de cúspide nas coordenadas de Hylleraas, em um artigo inédito na literatura, e também restrições às funções de Hylleraas de modo que estas sempre satisfaçam as condições de cúspide. Em outro capítulo da dissertação é apresentado um trabalho no qual faz-se a aplicação de um funcional que ainda não havia sido empregado no estudo de clusters de ouro para o qual obteve-se excelente concordância com os dados experimentais disponíveis para este sistema.

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou algumas expectativas para o futuro, como por exemplo a aplicação da expressão obtida para a função de Hylleraas em problemas numéricos. Espera-se também, desenvolver mais trabalhos na área de educação, visando estudantes de graduação e pós-graduação, não tratando somente de estrutura eletrônica, mas também de outras áreas de pesquisa. Em relação à parte do trabalho voltada para o modelo de Khon-Sham, pretende-se continuar o estudo da DFT no que diz respeito aos métodos mais avançados de se obter novos funcionais e também com relação ao formalismo dependente do tempo desta mesma teoria. Pretende-se continuar desenvolvendo trabalhos na área de modelagem computacional tanto de sistemas pequenos quanto de sistemas maiores, visando o entendimento de processos químicos, físicos e também aplicações tecnológicas.

Anexo A

Relação entre a derivada da segunda e o quadrado da derivada primeira

Considerando o caso unidimensional tem-se para a componente da energia cinética do Hamiltoniano:

$$\hat{T}\psi(x) = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} dx \quad (\text{A.1})$$

Integrando por partes, definindo $u = \psi(x)$ e $dv = \psi(x)''$,

$$\hat{T}\psi(x) = - \psi(x) \frac{d\psi(x)}{dx} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 dx \quad (\text{A.2})$$

como as condições de contorno impõe que a função e sua derivada devem ser nulas nas extremidades, tem-se

$$\hat{T}\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 dx \quad (\text{A.3})$$

Anexo B

Sobre a solução numérica da equação de Thomas-Fermi

Busca-se a solução para a equação

$$y'' = x^{-\frac{1}{2}}y^{\frac{3}{2}} \quad (\text{B.1})$$

com duas condições de contorno, com justificativas fornecidas no capítulo 5: $y(0) = 1$ e $y(\infty) = 0$. Serão analisadas as soluções nos dois pontos separadamente. Para $x \rightarrow 0$, tem-se que $y(0) = 1$ e portanto:

$$y''(x) \sim x^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B.2})$$

Sendo assim, neste limite uma solução em série tem que conter o termo $\frac{4}{3}x^{\frac{3}{2}}$. Como no zero, $y = 1$, tem-se que incluir esta constante na série e pode-se assumir que:¹

$$y(x) = 1 + px + \frac{4}{3}x^{\frac{3}{2}} + bx^2 + cx^{\frac{5}{2}} + \dots \quad (\text{B.3})$$

Pode-se reescrever (B.1) como:

$$x(y'')^2 = y^3 \quad (\text{B.4})$$

de modo que, truncando a série no quinto termo,

$$x(y'')^2 = 1 + \left(4b^2 + \frac{15}{2}c\right)x + \left(\frac{15c}{4}\right)^2 x^2 + 4bx^{\frac{1}{2}} + 15bcx^{\frac{3}{2}} \quad (\text{B.5})$$

e

$$\begin{aligned} y^3 = & 1 + 6pbcx^{\frac{11}{2}} + 3px + 3bx^2 + 3cx^{\frac{5}{2}} + 4x^{\frac{3}{2}} + 6pbx^3 + 6pcx^{\frac{7}{2}} + 6bcx^{\frac{9}{2}} + 3bp^2x^4 + 3cp^2x^{\frac{9}{2}} + \\ & 8pbx^{\frac{9}{2}} + 8pcx^5 + 3pb^2x^5 + 3pc^2x^6 + 8bcx^6 + 3cb^2x^{\frac{13}{2}} + 3bc^2x^7 + \frac{16}{3}x^3 + \frac{64}{27}x^{\frac{9}{2}} + \\ & 3p^2x^2 + 8px^{\frac{5}{2}} + 8bx^{\frac{7}{2}} + 8cx^4 + 3b^2x^4 + 3c^2x^5 + \frac{16}{3}px^4 + p^3x^3 + 4p^2x^{\frac{7}{2}} + \frac{16}{3}bx^5 + \\ & \frac{16}{3}cx^{\frac{11}{2}} + 4b^2x^{\frac{11}{2}} + 4c^2x^{\frac{13}{2}} + b^3x^6 + c^3x^{\frac{15}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

igualando as equações (B.5) e (B.6), considerando somente as duas menores potências de x , com excessão do 0 – ou seja, as que vão para zero mais lentamente – obtém-se as relações entre os parâmetros p , c e b :

$$4b = 0$$

$$\left(4b^2 + \frac{15}{2}c\right) = 3p \quad (\text{B.7})$$

Sendo assim, retira-se que $b = 0$ e $c = \frac{2}{5}p$. Aparentemente há um problema com esta formulação, pois com $b=0$ tem-se em y^3 um termo $4x^{\frac{3}{2}}$ e do lado esquerdo não aparece nenhum termo com este mesmo expoente. Entretanto, se considerar uma expansão com mais termos, como por exemplo dx^3 e $ex^{\frac{7}{2}}$, ter-se-á $12dx^{\frac{3}{2}}$ do lado esquerdo. Ou seja, os termos que não aparecem multiplicando as mesma potências de x só existem pela limitação de se trabalhar com uma quantidade finita de termos. Substituindo os valores de b , p e c em (B.3) tem-se:

$$y(x) = 1 + px + \frac{4}{3}x^{\frac{3}{2}} + \frac{2}{5}px^{\frac{5}{2}} \quad (\text{B.8})$$

Para o limite de $x \rightarrow \infty$, pode-se determinar o comportamento assintótico de y . Supõe-se então que a solução seja $y \sim ax^\alpha$. Portanto, $y'' = a\alpha(\alpha - 1)x^{\alpha-2}$. Substituindo y e y'' na equação (B.4), tem-se:

$$\begin{aligned} x(a^2\alpha^2(\alpha - 1)^2x^{2\alpha-4}) = a^3x^{3\alpha} &\implies \alpha^2(\alpha - 1)^2 = ax^{\alpha+3} = yx^3 \implies \\ y = \frac{\alpha^2(\alpha - 1)^2}{x^3} & \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Comparando com a função de teste tem-se que $\alpha = -3$ e $a = \alpha^2(\alpha - 1)^2 = 144$ e logo:

$$y = 144x^{-3} \quad (\text{B.10})$$

que satisfaz a condição de contorno no infinito. Entretanto, como discutido por Bender e Orszag,² esta solução não satisfaz a condição de contorno na origem. Porém, se este termo também for tomado como o termo condutor da solução que satisfaz as condições de contorno, é possível determinar correções para este comportamento. Supondo que a correção seja da forma:

$$y = \frac{144}{x^3} + \epsilon(x) = y_0 + \epsilon(x) \quad (\text{B.11})$$

Se ϵ é muito menor que y_0 pode-se expandir $y^{\frac{3}{2}} = (y_0 + \epsilon)^{\frac{3}{2}}$ na série de Taylor no ponto $\epsilon = 0$, obtendo-se $y^{\frac{3}{2}} \sim y_0^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2}y_0^{\frac{1}{2}}\epsilon(x)$. Logo,

$$y'' = y_0'' + \epsilon'' = x^{-\frac{1}{2}} \left(y_0^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2}y_0^{\frac{1}{2}}\epsilon(x) \right) \quad (\text{B.12})$$

Agrupando termos e usando $y_0 = 144x^{-3}$, retira-se para ϵ :

$$\epsilon'' = \frac{18\epsilon}{x^2} \quad (\text{B.13})$$

Supondo que $\epsilon = cx^\gamma$, tem-se que:

$$c\gamma(\gamma - 1)x^{\gamma-2} = \frac{18cx^\gamma}{x^2} \implies \gamma(\gamma - 1) = 18 \quad (\text{B.14})$$

Que tem raízes $\gamma_1 = \frac{1+\sqrt{73}}{2}$ e $\gamma_2 = \frac{1-\sqrt{73}}{2}$. A raiz que satisfaz a condição de contorno no infinito é γ_2 . Sendo assim:

$$y \sim y_0 + cx^{\frac{1-\sqrt{73}}{2}} \quad (\text{B.15})$$

O método sugerido por Shampine¹ para resolver esta equação consiste em mover a condição inicial da origem de uma quantidade $d > 0$ relacionando-se $y(d)$ e $y'(d)$ com a solução por série dada pela equação (B.8) e mover também a condição inicial do infinito por uma quantidade D (relativamente grande) relacionando $y(D)$ e $y'(D)$ com $\frac{144}{x^3}$ e $-\frac{432}{x^4}$, pois no infinito a solução decai algebricamente. Utilizando-se para isto o software Matlab.

Em 2015, Rach e Bougoffa publicaram duas soluções analíticas aproximadas, uma para pequenos valores e outra para grandes valores de x , que obedecem as condições de contorno como uma alternativa para os métodos numéricos.³ Outra forma de resolver o problema seria utilizando-se o método do tiro. A seguir estão representados os gráficos para as duas soluções aproximadas de Rach e Bougoffa, para a solução numérica proposta por Shampine e pelo método do tiro utilizando-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem nos intervalos $x \in [10, 15]$ e $x \in [0, 1]$:

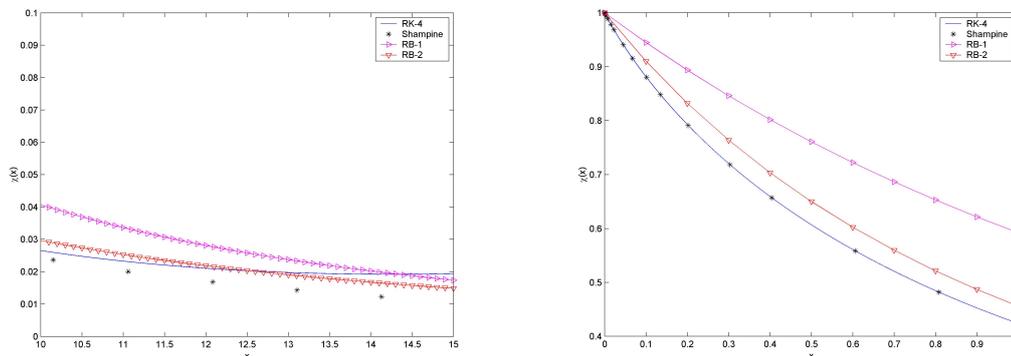


Figura B.1: Gráficos para as diferentes soluções da equação de Thomas-Fermi nos intervalos $x \in [0, 15]$ e $x \in [0, 1]$

Bibliografia

- [1] SHAMPINE, L. F.; GLADWELL, I.; THOMPSON, S.; **Solving ODEs with MATLAB**. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [2] BENDER, C. M.; ORSZAG, S. A.; **Advanced mathematical methods for scientists and engineers**. New York: McGraw Hill, 1978.
- [3] BOUGOFFA, Lazhar; RACH, Randolph C. **Romanian Journal of Physics**, 60, 7-8, 1032–1039, 2015.

Anexo C

Mudança de variável na integral de Coulomb

Por conta da singularidade na integral de Coulomb é necessário fazer uma mudança de variável. Defini-se a posição da segunda partícula em relação à primeira em coordenadas esféricas.¹

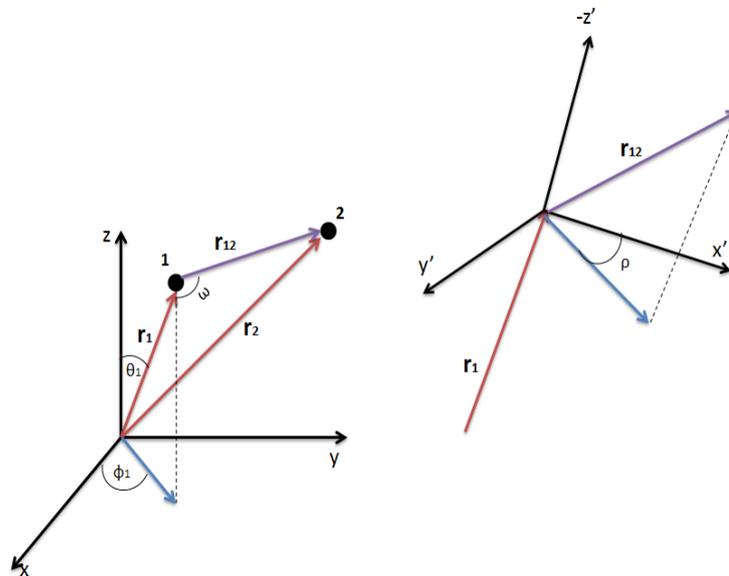


Figura C.1: Sistema de coordenadas para as partículas 1 e 2

Tem-se do teorema de pitágoras generalizado para quaisquer dois vetores:

$$\mathbf{r}_2^2 = \mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_{12}^2 - 2 |\mathbf{r}_1| |\mathbf{r}_{12}| \cos(\omega) \quad (\text{C.1})$$

o elemento de volume para a partícula 1 em relação ao sistema cartesiano xyz é dado por:

$$dV_1 = r_1^2 dr_1 \sin(\theta_1) d\theta_1 d\phi_1 \quad (\text{C.2})$$

e, de modo análogo, para a partícula 2 em relação ao sistema $x'y'z'$:

$$dV_2 = r_{12}^2 dr_{12} \sin(\omega) d\omega d\rho \quad (\text{C.3})$$

sendo r_{12} e ω as variáveis dependentes, diferenciando-se (C.1):

$$2r_2 dr_2 = 2r_1 r_{12} \sin(\omega) d\omega \implies \sin(\omega) d\omega = \frac{r_2 dr_2}{r_1 r_{12}} \quad (\text{C.4})$$

Substituindo (C.4) em (C.3):

$$dV_2 = \frac{r_2 dr_2}{r_1} r_{12} dr_{12} d\rho \quad (\text{C.5})$$

Tem-se então:

$$\begin{aligned} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2 &= \int_{r_1, r_2, r_{12}, \theta_1, \phi_1, \rho} r_1 dr_1 \sin(\theta_1) d\theta_1 d\phi_1 r_2 dr_2 dr_{12} d\rho = \\ &= 8\pi^2 \int_{r_1, r_2, r_{12}} r_1 dr_1 r_2 dr_2 dr_{12} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Com os intervalos de integração sendo: $0 < \theta_1 < \pi$, $0 < \phi_1 < 2\pi$, $0 < \rho < 2\pi$, $0 < r_1 < \infty$, $0 < r_2 < \infty$ e $|r_1 - r_2| < r_{12} < r_1 + r_2$. Sendo assim:

$$8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} r_1 r_2 dr_{12} dr_1 dr_2 = 8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty [r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|] r_1 r_2 dr_1 dr_2 \quad (\text{C.7})$$

Utilizando-se a mudança de variável $r = \frac{x}{\alpha}$ na integral de coulomb (4.18):

$$J[\rho] = \frac{4\pi^2}{\alpha^5} \int_0^\infty \int_0^\infty \rho(x_1) \rho(x_2) [x_1 + x_2 - |x_1 - x_2|] x_1 x_2 dx_1 dx_2 \quad (\text{C.8})$$

Para se resolver esta integral analiticamente é necessário dividi-la em duas regiões, uma na qual $r_1 > r_2$ e outra onde $r_2 > r_1$. Entretanto a solução obtida pelo método descrito no Anexo B é discreta e portanto uma solução numérica é necessária. Neste caso, pode-se resolver (C.8) diretamente.

Bibliografia

- [1] MARGENAU, Henry; MURPHY, George Moseley. **The Mathematics of Physics and Chemistry**. New York: East-West Press, 1966.

Anexo D

Artigos publicados em revistas

O MÉTODO DE HYLLEAAS PARA ÁTOMOS DE DOIS ELÉTRONS

Felipe S. Carvalho e João P. Braga*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 25/05/2017; aceito em 08/08/2017; publicado na web em 02/10/2017

THE HYLLEAAS METHOD FOR TWO ELECTRONS ATOMS. The quantum mechanics of two electrons atoms, as suggested by E. A. Hylleraas in the period between 1928-1930, is discussed in the present work. Hylleraas introduced explicit correlations in the wavefunction by treating the coordinates between the electrons as an independent variable of the problem, an approach that gives very precise energy values. Solution of the problem is given for one, two, three and six basis functions, as in the original work. The solution is also carried out with 140 basis functions, showing that the energy for two electron atoms can be calculated with seven significant figures. Numerical methods presented here are accessible to undergraduated level students.

Keywords: Hylleraas method; two-electrons atom; electronic correlation.

INTRODUÇÃO

Egil A. Hylleraas publicou, entre 1928 e 1930, uma série de três artigos¹⁻³ em que trata da mecânica quântica de átomos de dois elétrons. Resultados extremamente precisos, com um desenvolvimento relativamente simples, podem ser obtidos por essa abordagem. A correlação entre os elétrons é introduzida de forma explícita na função de onda, considerando não somente as coordenadas elétron-núcleo, mas também a coordenada relativa entre os elétrons. Ao escalar a função de onda, Hylleraas simplifica consideravelmente o cálculo variacional, pois o parâmetro variacional aparece na forma quadrática e linear, ao contrário da forma exponencial. A versão em inglês do trabalho de E.A. Hylleraas pode ser encontrada nas referências.^{4,5}

A história da mecânica quântica de átomos de dois elétrons é contada pelo próprio Hylleraas no excelente artigo autobiográfico, *Reminiscences from the Early Quantum Mechanics of Two-Electron Atoms*.⁶ O cálculo da energia de átomos de dois elétrons foi um teste crucial para dar credibilidade à mecânica quântica, pois resultados corretos já haviam sido obtidos para o átomo de hidrogênio por E. Schrödinger no seu trabalho original da mecânica ondulatória^{7,8} e por W. Pauli usando a mecânica matricial.^{9,10} Era natural que se perguntasse como seriam os resultados para átomos de dois elétrons e essa era a pergunta que E.A. Hylleraas tentava responder.

O presente texto é baseado nos trabalhos originais de Hylleraas, com a intenção de tornar esses trabalhos mais acessíveis para estudantes de graduação. Após uma introdução teórica do hamiltoniano nas coordenadas de Hylleraas, o cálculo da energia do átomo de hélio é realizado com uma, duas, três e seis funções de base, como tratado originalmente. O cálculo das integrais nessas coordenadas é feito, com exemplos em uma dimensão, para ilustrar integrais mais elaboradas, resumidas nas equações de Chandrasekhar-Herzberg.¹¹ As energias calculadas serão comparadas com os resultados estabelecidos em 1966 por Frankowski e Pekeris¹² que obteve o resultado, $E = -2,903724377 au$, com todos algarismos significativos.

Para efeito de comparação com o trabalho original, toma-se a energia de referência em $E = -2,9037 au$, pois os cálculos em 1929 foram feitos nessa precisão. Entretanto, um resultado para 140 funções de base será discutido e comparado com o trabalho de Frankowski e Pekeris. Os métodos numéricos aqui apresentados são acessíveis a um estudante de graduação, possibilitando de forma simples a reprodução

do trabalho original de Egil A. Hylleraas.

COORDENADAS DE HYLLEAAS E ELEMENTOS DE MATRIZ

Com as coordenadas cartesianas dos dois elétrons denotadas por (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) , r_1 e r_2 as distâncias dos elétrons ao núcleo e r_{12} a distância entre os elétrons, Hylleraas define as novas coordenadas,

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} + \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \\ t &= r_1 - r_2 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} - \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \\ u &= r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \end{aligned} \quad (1)$$

transformando, assim, um problema originalmente em seis coordenadas para três coordenadas relativas. O cálculo do hamiltoniano nessas novas coordenadas requer uma transformação de coordenadas, seguindo uma lógica análoga à apresentada em textos básicos de química teórica.^{13,14} Nas coordenadas de Hylleraas o hamiltoniano tem a forma

$$\hat{H} = -\left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial u^2}\right) - \frac{4s}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{4t}{s^2 - t^2} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{2}{u} \frac{\partial}{\partial u} - 2\frac{s}{u} \left(\frac{u^2 - t^2}{s^2 - t^2}\right) \frac{\partial^2}{\partial s \partial u} - 2\frac{t}{u} \left(\frac{u^2 - s^2}{s^2 - t^2}\right) \frac{\partial^2}{\partial t \partial u} - 4Z \frac{s}{s^2 - t^2} + \frac{1}{u} \quad (2)$$

com o elemento de volume igual a, $dv = u(s^2 - t^2) ds dt du$, com $0 \leq t \leq u \leq s \leq \infty$.

Os autovalores da equação de Schrödinger, $\hat{H}\psi = E\psi$, serão determinados pelo método variacional linear. Nesse método a função de onda total ψ é expandida nas funções de base, f_i , na forma $\psi = \sum_i c_i f_i$ e os coeficientes são otimizados para minimizar a energia total, isto é, procura-se satisfazer a condição, $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$, ($i = 1, \dots, n$). Procurar a solução não trivial desse mínimo é equivalente a estabelecer as raízes do determinante, $[\mathbf{H} - E\mathbf{S}] = 0$, com $H_{ij} = \int f_i \hat{H} f_j dv$ e $S_{ij} = \int f_i f_j dv$. Para n funções de base as matrizes simétricas envolvidas terão dimensão $n \times n$, podendo-se dizer que o problema foi representado com n funções de base, ou seja, um problema de n estados. Para maiores detalhes do método variacional linear o leitor deve consultar livros básicos de mecânica quântica.¹⁴

*e-mail: jpbraga@ufmg.br

Cusp conditions for two electrons atoms in the Hylleraas approximation

F S Carvalho  and J P Braga

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais 31270-901—Belo Horizonte, MG, Brazil

E-mail: felipecarv1811@ufmg.br

Received 7 February 2018, revised 23 April 2018

Accepted for publication 10 May 2018

Published 31 May 2018



CrossMark

Abstract

In this work it was shown how cusp conditions in radial coordinates are implied in the fundamental idea of the R12 method used in electronic structure calculations. We also derived the cusp conditions in Hylleraas coordinates through Hamiltonian singularities analysis. The functions described in literature which depend on these variables were investigated and it was found that these functions do not necessarily satisfy the cusp conditions, although they return good energy results with few parameters. Starting from the cusp conditions derived in the Hylleraas coordinates, three restrictions were established for the wavefunctions. An example of this correct cusp behavior for a particular wavefunctions is given. This issue is of great importance since the cusp conditions guarantee a better convergence for numerical results.

Keywords: Hylleraas wavefunctions, cusp conditions, Hylleraas coordinates

1. Introduction

Since the early days of the quantum mechanics of molecular orbital theory, it has been recognized that the Slater functions could not take electronic correlation between electrons into account. This could be achieved by considering the distance among the electrons, r_{12} , as a variable of the problem, which was done by Hylleraas in 1929 [1]. A simple improvement in the two-electron wavefunction, using $e^{-(r_1+r_2)}r_{12}$ instead of a simple Slater function, can decrease the error from 4% to 0.4%. Although the Hylleraas coordinates have been incorporated in some electronic calculation methods, such as in the R12 approach, Gaussian basis functions are inevitably used in the computation, for they provide a fast numerical calculation. Nevertheless, this Gaussian basis does not satisfy the cusp conditions which will result in a slow convergence. But even when the term r_{12} is considered, cusp conditions cannot be satisfied, and this is the case for some of the original proposed functions by Hylleraas. This paper is about the analysis of cusp conditions in a general form, and applied to some Hylleraas functions.

In 1951, Kato [2] published an article in which he discusses the general properties of Hamiltonian operators. In a subsequent work, the same author [3] established two fundamental conditions to be satisfied by the wavefunction in order to avoid electronic and nuclear singularities. These

conditions are known nowadays as Kato's cusp conditions for many electron atoms, although originally proved for ground states.

However, in 1953, Löwdin [4] published a paper in which he studied, from a numerical point of view, tabulated self-consistent field wavefunctions. He observed that the condition for the ratio of the wavefunction in some intervals must be equal to the ratio of atomic number by the angular quantum number plus one. In the limit of small intervals, Löwdin obtained a general cusp condition for any l value although his analysis was numerical.

Ground state helium-like atom cusp conditions were also obtained by Roothaan and Weis [5] in 1960, but a general treatment was developed by Pack and Brown [6] for any electronic state, deriving the same cusp conditions, as in Löwdin's work. In 1976 Thakkar and Smith [7] showed the correspondence between Kato's cusp condition and the spherical averaged intracule matrix, applying their results to verify the cusp condition for the 20-parameter Hylleraas type function obtained by Hart and Herzberg [8].

In the present work, cusp conditions will be derived from Hamiltonian analysis and tested directly for the wavefunction in relative and Hylleraas coordinates, instead of using the spherical averaged intracule matrix. This approach was chosen since the relation between the wavefunction and its derivative can be more intuitively seen from the Hamiltonian.



DFT Study of Small Gold Clusters, Au_n ($2 \leq n \leq 6$): Stability and Charge Distribution Using M08-SO Functional

F. S. Carvalho¹  · J. P. Braga¹

Received: 29 January 2018
© Sociedade Brasileira de Física 2018

Abstract

We have investigated the more stable structures for small gold clusters, Au_n ($2 \leq n \leq 6$), using the density functional theory method. Two functionals used in the literature, the well-known B3LYP and M06-L, were compared with the one that has not been used for this system yet, M08-SO, and the results for dimer were compared with experimental data. It was found that M08-SO gives the best results for the effective core potential and basis set tested. Therefore, the functional M08-SO was used for other structures. The planar geometries were found to have the lowest energies. After the geometry optimization, Mulliken populational analysis (MPA) and natural populational analysis (NPA) were carried out and the results for charge distribution in gold trimer and tetramer were compared with data found in literature. The MPA calculation does not give results in agreement with the literature. On the other hand, the NPA calculation gives coherent data. The results showed that the charge distribution will not always predict the more favorable site of interaction.

Keywords DFT · Gold clusters · M08-SO functional · Charge distribution

1 Introduction

Small clusters have been largely studied in the past decade concerning their geometries, electronic properties, and also the interaction with other atoms or molecules [1–12]. Gold clusters, in particular, have applications in material science as catalysts and in medical sciences for drug delivery [13]. Haruta [14] and Valden et al. [15] reported the enhancement of the catalytic effect of gold supported by metal oxides. This kind of support also has effect on the gold cluster growth [16]. Since small clusters are the precursors of large crystal solids, the understanding of their properties can help to understand the properties of solids [17].

The charge transfer between gold clusters or surfaces and molecules has an important consequence. This kind of systems has applications, for example, to biosensors [18], photodiodes [19], and in molecular electronics [20]. The electron-transfer kinetics of ferrocene and ruthenium redox centers attached to gold electrodes through saturated

alkane bridges also have been reported in literature [21–25]. Dithiols in gold surfaces were presented as models to understand how the structure and functionality in metal-molecule-metal junctions are related to each other [26].

The choice of the methods to determine which is the more stable structure is a difficult task [1]. Coupled-cluster (CC) methods are extensively used in quantum chemistry for testing and/or validate functionals used in density functional theory (DFT) calculations. The CC method is considered a high-level technique to perform calculations. However, Truhlar et al. [27] published in 2015 an article that shows a better performance of exchange-correlations functional if compared with CC methods for calculations involving 3D transition metal atoms. The M08-SO functional, also considered in this article, is listed among the 42 functionals tested in their work that gives a better result for Zn.

There are several types of functionals that can be used in a system. Some of those are well known to have a good performance in general and depending on the system under consideration, as, for example, B3LYP that is largely used in organic chemistry calculations. Therefore, it is important to note, as a general trend in the literature, that local functionals perform better for transition metals, as pointed by Truhlar and Cramer [28]. Nevertheless, several hybrid meta functionals to study gold cluster in DFT level, among

✉ F. S. Carvalho
felipe.s.carvalho_qui@hotmail.com

¹ Chemistry Department - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil