



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Um Estudo da Densidade Eletrônica de Sistemas
Moleculares Usando Métodos *ab initio*

Maria das Graças Bispo Cardoso

Abstract

In this work we present a study on the distribution of electron density in the molecule H_2 and ion H_3^+ with the atomic basis sets STO-3G and N21-3G. Using the Hartree-Fock and CI (configuration interaction) wave functions we determine the probability density function and from the values of the electron density of these systems we obtain information on the influence of electron correlation. Then we construct electron density diagrams for some situations like that where we have one of the electrons fixed and one moving. Our results may be of interest to understand and to make suggestions of functional expressions in density functional theory.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Um Estudo da Densidade Eletrônica de Sistemas
Moleculares Usando Métodos *ab initio***

Maria das Graças Bispo Cardoso

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria das Graças R Martins

Co-orientador: Prof. Dr. José David Manguiera Vianna

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal da Bahia para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Salvador - 2010

Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre a distribuição da densidade eletrônica na molécula H_2 e no ion H_3^+ com as bases atômicas STO-3G e N21. Usando a função de onda Hartree-Fock e a obtida pelo método CI, determinamos a função densidade de probabilidade e daí os valores da densidade eletrônica desses sistemas obtendo informações sobre a influência da Correlação Eletrônica. Construimos então gráficos para algumas situações como aquela em que se considera um dos elétrons fixo e o outro em movimento. Os resultados podem ser de interesse na compreensão e proposta de funcionais na teoria do funcional densidade.

Agradecimentos

A Deus

A minha mãe Alice Cardoso

Aos meus irmãos Ana, Carlos e João Cardoso

Aos meus sobrinhos Lua, Ilze, Alisson e Vitória

Aos agregados da Família Cardoso (Oiteiro, Mascate, Estrela, Passos, e Santana)

Aos meus tios Pedro Cardoso e Manuel da Sá, sempre presentes, apoiando tudo em minha vida; verdadeiros orientadores na minha jornada.

Ao professor Ademir Santana um agradecimento muito especial por ter me encaminhado para a área de Física Atômica e Molecular.

Aos Professores Maria das Graças R. Martins e J. David Vianna que aceitaram orientar-me neste trabalho indicando temas de pesquisa, sugerindo caminhos e acompanhando o desenvolvimento com dedicação.

Um agradecimento especial ao Professor José Garcia por ter me esclarecido aspectos do programa Origin de importância para os gráficos do trabalho.

Aos Professores Roberto Andrade, Edmar Moraes, Antonio Moreira, Alberto Brum, Paulo Miranda, Jacira Freitas e tantos outros que, de forma direta e positiva, contribuíram na minha formação.

Aos Colegas Micael, Marcos Melo e Leandro Cerqueira pela elucidação das dúvidas no uso do programa computacional GAMESS.

Aos colegas desde o tempo da graduação, aos mais novos na Pós-Graduação e a todos do grupo de Física Atômica e Molecular.

Aos funcionários do IFUFBA, em especial Dau, Eraldina, Valtério, Tereza e Gleidson.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Diante de Deus todos somos igualmente sábios e igualmente tolos."

Albert Einstein

A Minha Mãe,

Conteúdo

Lista de Figuras	vi
1 Introdução	1
2 Teoria do Orbital Molecular	4
2.1 O Funcional Energia Eletrônica	4
2.2 O Método Hartree-Fock	7
2.2.1 A equação de Hartree-Fock	8
2.2.2 A equações Hartree-Fock-Roothaan	11
2.3 O Método de Interação de Configurações	14
2.3.1 Energia de Correlação Exata	16
3 Distribuição Eletrônica	18
3.1 Função densidade eletrônica	18
3.1.1 Valor esperado de um operador	20
3.1.2 Função densidade a um e a dois elétrons para uma função de onda monodeterminantal	23
3.1.3 Função densidade a um e dois elétrons para uma função de onda multideterminantal (ou densidade de transição)	26
3.2 Análise de População	30
4 Resultados	33
4.1 Densidade Eletrônica no Sistema H_2	35
4.1.1 Densidade Eletrônica a uma Partícula no Sistema H_2	36
4.1.2 Densidade Eletrônica a duas Partículas no Sistema H_2	38
4.2 Densidade Eletrônica no Sistema H_3^+	40
4.2.1 O íon H_3^+	40
4.2.2 Densidade Eletrônica a uma Partícula no Sistema H_3^+	40
4.2.3 Densidade Eletrônica a duas Partículas no Sistema H_3^+	45
5 Conclusões e Perspectivas	47

A	A função densidade	49
A.1	Cálculo da Densidade de Carga Eletrônica para uma Partícula	49
A.2	Densidade Troca-Correlação	51
A.3	Bases	53
	Bibliografia	54

Lista de Figuras

4.1	Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método Hartree-Fock.	37
4.2	Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método CI	37
4.3	Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 fixando um elétron na origem, usando o método CI e as bases STO-3G(a) e N21-3G(b) (termo troca-correlação)	39
4.4	Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 com um elétron tendo coordenadas iguais às de um dos núcleos, usando o método CI e as bases STO-3G(a) e N21-3G(b) (termo troca-correlação)	39
4.5	Comportamento da densidade eletrônica a um elétron no sistema H_3^+ usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método Hartree-Fock.	43
4.6	Comportamento da densidade eletrônica a um elétron no sistema H_3^+ usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método CI	43
4.7	Comportamento da densidade eletrônica a um elétron no sistema H_3^+ , usando os métodos Hartree-Fock (a) e CI (b)	44
4.8	Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_3^+ fixando um elétron na origem, usando as bases STO-3G (a) e N21(b)-3G, e o método Hartree-Fock	46
4.9	Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_3^+ fixando um elétron na origem, usando as bases STO-3G(a) e N21(b)-3G, e o método CI	46

Capítulo 1

Introdução

Os avanços nos últimos anos no desenvolvimento de computadores, métodos teóricos e novos algoritmos têm tornado a física quântica uma disciplina de grande capacidade de predição em, por exemplo, ciências de materiais, química e biofísica. Neste contexto, uma das aplicações dos métodos de Física Atômica e Molecular está na determinação de possíveis estruturas, bem como a interação eletrônica de átomos e moléculas que são testadas posteriormente. Uma classe de sistemas que vem sendo pesquisada há algum tempo, à medida que os métodos tornam-se mais precisos e abrangentes, são os sistemas moleculares compostos por hidrogênio. Nessas pesquisas, uma das grandezas de interesse no estudo da ligação química e na determinação de propriedades de compostos é a densidade eletrônica, sendo de relevância como a correlação eletrônica influencia sua descrição.

A importância da correlação eletrônica no cálculo de energias atômicas e moleculares é bem conhecida desde algum tempo [1, 2, 3]. Além disso, a análise da correlação eletrônica entre um par de elétrons, por exemplo, é essencial para a compreensão da ligação química. As variações da densidade eletrônica, que surgem devido à correlação eletrônica, têm sido examinadas por vários autores desde o trabalho de Coulson e Neilson [4] que usaram, para um dado par de elétrons, a diferença entre a densidade eletrônica calculada com a função de onda exata e aquela obtida com a descrição do

Hartree-Fock Restrito. Efeitos da correlação eletrônica têm sido estudados também com o uso de coeficientes de correlação estatísticos [5, 6, 7]. Uma das dificuldades em analisar o que ocorre com a densidade eletrônica em moléculas é que, diferentemente dos átomos, nos sistemas moleculares tem-se mais que um núcleo e assim mais que uma origem em relação à qual são definidas as funções atômicas. Para transpor as dificuldades alguns autores têm adotado o ponto de vista de considerar, em sistemas diatômicos como HeH^+ , um dos núcleos como única origem [8] ou estudar as densidades eletrônicas tanto no espaço real (das posições) como no espaço dos momentos [9, 10].

Nesta dissertação propomos uma análise da distribuição eletrônica no espaço real de um par de elétrons interagindo via potencial de Coulomb, considerando dois sistemas planares: o íon H_3^+ e a molécula H_2 . Embora o sistema H_2 tenha sido objeto de numerosos estudos, sua importância é reconhecida como um protótipo da ligação química [11]. O íon molecular H_3^+ vem sendo estudado com maior interesse a partir da década de 60 do século passado: Christoffersen [12] demonstrou que a formação mais estável para esse sistema era a forma de triângulo equilátero; em 1978 Gailard et al [13] confirmaram experimentalmente a geometria no estado fundamental e, em 1980, Oka [14] realizou pesquisas sobre o espectro de H_3^+ . Em nosso estudo realizamos cálculos usando o método de Interação de Configurações (CI) e o método Hartree-Fock Restrito com o emprego de duas bases LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) e comparamos, onde foi possível, nossos resultados com trabalhos anteriores que usaram orbitais naturais. Nosso objetivo ao calcularmos as mudanças causadas pela correlação eletrônica (coulombiana) na densidade eletrônica desses sistemas, considerados como casos típicos, vai além do interesse da análise simples dessas mudanças mas visa obter informações para o desenvolvimento de modelos dentro da teoria do funcional densidade; na realidade nossa expectativa é que, compreendendo como a correlação eletrônica modifica a densidade, possamos propor melhores aproximações para o funcional correlação dentro da aproximação LDA (local density) e

poder aplicá-la a moléculas grandes como as de interesse biológico, por exemplo.

Assim, dividido por capítulos começamos os estudos apresentando primeiramente o problema molecular e algumas aproximações usadas em sua resolução, bem como a descrição dos métodos Hartree-Fock (HF) e Interação de Configurações (CI). O terceiro capítulo traz o desenvolvimento do formalismo utilizado nos cálculos. No capítulo seguinte são apresentados os resultados seguindo as duas linhas abordadas: na primeira, fazemos a discussão da densidade eletrônica de um dos elétrons, sendo a densidade do outro elétron integrada em todo o espaço e a esse resultado denominamos "densidade eletrônica a uma partícula"; na segunda abordagem, analisamos a densidade eletrônica considerando um dos elétrons fixos. Em ambas, os cálculos das funções de estados foram realizados usando os métodos HF e CI, e as bases STO-3G e N21-3G. No último capítulo apresentamos as conclusões e perspectivas, e no apêndice temos o desenvolvimento das expressões finais que utilizamos em nosso trabalho e os valores dos coeficientes e expoentes das funções gaussianas.

Capítulo 2

Teoria do Orbital Molecular

Para estudar a estrutura eletrônica de sistemas moleculares considerando a aproximação de Born-Oppenheimer devemos inicialmente determinar os estados eletrônicos estacionários, ou seja, determinar os autovalores e autofunções do operador hamiltoniano eletrônico.

Neste capítulo apresentamos as ferramentas usadas na resolução deste problema. Começamos com a apresentação do funcional energia eletrônica; na sequência apresentamos o método Hartree-Fock e seu conjunto de equações não-lineares de spin-orbitais moleculares, conhecidas como equações de Hartree-Fock, e o método Hartree-Fock-Roothaan (LCAO) que consiste em escrever os orbitais moleculares como uma combinação linear de funções base conhecidas (os orbitais atômicos). É apresentada em seguida, para finalizarmos o capítulo, uma seção sobre o método CI (Interação de Configurações) que é um dos métodos pós-Hartree-Fock capaz de determinar de forma precisa a energia de correlação eletrônica do sistema.

2.1 O Funcional Energia Eletrônica

Desenvolvida originalmente por Hartree, Slater, Roothaan e outros [15], a teoria do orbital molecular considera a existência de uma função de estado Ψ_i para cada

elétron e a composição, a partir desta, da função de estado para o sistema de elétrons como um produto anti-simetrizado ψ , de spin-orbitais $\phi_i = \varphi_i \eta$ (φ_i são orbitais moleculares e η são funções do spin), de modo a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli. Tem-se, assim

$$\psi = (N!)^{\frac{1}{2}} \widehat{A} \left\{ \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \dots \phi_k^{(N)} \right\}, \quad (2.1)$$

onde ϕ é a função de estado total, $(N!)^{\frac{1}{2}}$ é o fator de normalização, e \widehat{A} é o operador que atua sobre os índices das partículas fazendo permutações entre os elétrons. Esse operador é expresso por

$$\widehat{A} = \frac{1}{N!} \sum_p \lambda_p \widehat{P}, \quad (2.2)$$

em que a soma é realizada sobre todas as permutações \widehat{P} possíveis entre N elétrons. \widehat{A} apresenta as seguintes propriedades

- é idempotente.
- é hermitiano
- satisfaz o comutador $[\widehat{A}, \widehat{P}] = 0$
- satisfaz o comutador $[\widehat{A}, \widehat{H}] = 0$,

onde \widehat{H} é o Hamiltoniano do sistema. Temos que a energia média do sistema é dada por

$$E = \int \psi^* \widehat{H} \psi \, d\tau = E[\psi], \quad (2.3)$$

com

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1, \quad (2.4)$$

sendo \widehat{H} o operador Hamiltoniano que descreve o sistema e sua expressão em unidades atômicas dada da seguinte forma

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= \sum_{\mu} \widehat{T}_{\mu} - \sum_{\mu, A} \frac{Z_A}{r^{\mu A}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu \nu}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R^{AB}} + \sum_A \widehat{T}_A; \\ \mu &= 1, 2, \dots, N \text{ e } A = 1, 2, \dots, M \end{aligned} \quad (2.5)$$

em que M é o número de átomos que compõem o sistema, \hat{T}_A é a energia cinética de cada núcleo, R^{AB} é a distância entre os núcleos A e B de cargas Z_A e Z_B , respectivamente. Nos três primeiros termos de (2.5) a energia cinética dos elétrons é dada por $\sum_{\mu} \hat{T}_{\mu}$, o termo de interação elétron-elétron é descrito por $\frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}}$, e a interação entre o núcleo A e o μ -ésimo elétron é representada por $\frac{Z_A}{r^{\mu A}}$. O quarto termo descreve o potencial de interação coulombiana entre os núcleos que é dado por

$$P_{nuc}(R) = \frac{1}{2} \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R^{AB}}. \quad (2.6)$$

Como estamos trabalhando com a aproximação de Born-Oppenheimer [15, 16] o operador Hamiltoniano Eletrônico se resume em

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \hat{T}_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} - \sum_{A, \mu} \frac{Z_A}{r^{\mu A}}. \quad (2.7)$$

Fazendo uso das propriedades do operador de anti-simetrização dado por (2.2), e substituindo (2.7) em (2.3) chegamos à seguinte expressão para o funcional energia eletrônica e que doravante será adotado

$$\begin{aligned} E[\phi_i, \phi_j] &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}_{\mu} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \phi_i \phi_j \rangle \\ &\quad - \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r^{\mu\nu}} | \phi_j \phi_i \rangle, \quad \hat{h}_{\mu} = \hat{T}_{\mu} - \sum_A \frac{Z_A}{r^{\mu A}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde a soma é sobre todos os spin-orbitais ocupados e a integração é realizada nas coordenadas dos elétrons; desprezamos restrições sobre a soma das integrais porque se $i = j$ os dois termos da soma dupla entre os spin-orbitais se anulam. A primeira integral que aparece na interação eletrônica, conhecida como integral de Coulomb, está relacionada com a interação entre duas distribuições de cargas dadas respectivamente pelas densidades $|\phi_i|^2$ e $|\phi_j|^2$. A segunda integral, conhecida como integral de troca ou *exchange*, não tem um análogo clássico como a integral de Coulomb; assim, o primeiro spin-orbital do “*bra*” ou “*ket*” nestas integrais é ocupado pela partícula μ e o segundo é ocupado pela partícula ν .

Definindo

$$\begin{aligned}
 h_i &= \int \varphi_i^*(\mu) \hat{h}_\mu \varphi_i(\mu) d\vartheta_\mu \\
 J_{ij} &= \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) d\vartheta_\mu d\vartheta_\nu \\
 K_{ij} &= \int \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_j(\mu) \varphi_i(\nu) d\vartheta_\mu d\vartheta_\nu,
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

podemos escrever o funcional eletrônico numa forma compacta:

$$E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}] = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}), \tag{2.10}$$

onde a soma é sobre os orbitais moleculares φ_i e estamos considerando um sistema de camada fechada.

2.2 O Método Hartree-Fock

No cálculo de estrutura eletrônica e na determinação de propriedades de átomos, moléculas e sólidos, o método Hartree-Fock ocupa uma posição relevante, seja como uma importante aproximação do problema de N elétrons em interação, seja como ponto de partida para outros métodos que permitem uma melhor descrição do problema eletrônico. Esse método busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido, considerando apenas um determinante de Slater [15, 16]. A busca de uma melhor descrição do sistema usando esse método está na escolha de funções de estado de uma partícula (orbitais atômicos) que comporão a expansão de φ_i no determinante de Slater. O método é variacional e, para determinar as melhores funções que comporão o determinante de Slater pode-se usar, por exemplo, o método iterativo auto-consistente.

2.2.1 A equação de Hartree-Fock

As equações de Hartree-Fock seguem da condição necessária para a ocorrência de extremos do funcional energia; são não-lineares e assim admitem, em princípio, múltiplas soluções. A maneira usual de resolução dessas equações é um algoritmo iterativo numérico, o método SCF (*Self Consistent Field*). Outra forma de resolver as equações Hartree-Fock é através do método algébrico (MA) que reescreve o sistema de equações íntegro - diferenciais Hartree-Fock como um sistema de infinitas equações algébricas polinomiais não-lineares [9, 16]. Para o problema Hartree-Fock de camada fechada com $N = 2n$ elétrons e na aproximação de Roothaan [17] com uma base atômica de m funções, as equações de Hartree-Fock tornam-se um sistema de m equações algébricas polinomiais não-lineares em m coeficientes da expansão dos orbitais moleculares na base atômica. Esta forma fechada das equações é um possível ponto de partida para a busca de soluções analíticas desta equação. Em nosso trabalho, no entanto, usaremos o método SCF.

Seja a equação a resolver

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.11)$$

onde \hat{H} representa o operador hamiltoniano dado por (2.7) e E é seu auto-valor. Assumindo para $|\psi\rangle$ um determinante de Slater e supondo o sistema de camada fechada o funcional energia terá a expressão (2.10).

Quando modificamos cada orbital molecular φ_i por uma quantidade infinitesimal $\delta\varphi_i$, a variação no funcional será dada por

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{i,j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}), \quad (2.12)$$

ou seja

$$\begin{aligned}
\delta E &= 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \hat{h} \varphi_i d\vartheta + \sum_{i,j} \int (\delta\varphi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i d\vartheta \\
&+ \sum_{i,j} \int (\delta\varphi_j^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \varphi_j d\vartheta + 2 \sum_i \int \varphi_i^* \hat{h} (\delta\varphi_i) d\vartheta \\
&+ \sum_{i,j} \int \varphi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta\varphi_i) d\vartheta + \sum_{i,j} \int \varphi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta\varphi_j) d\vartheta,
\end{aligned} \tag{2.13}$$

onde \hat{J}_j representa o operador de Coulomb e \hat{K}_j o operador de troca definidos como

$$\begin{aligned}
\hat{J}_j^\mu \varphi_i^\mu &= \left(\int_j \frac{\varphi_j^{\nu*} \varphi_j^\nu}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^\nu \right) \varphi_i^\mu, \\
\hat{K}_j^\mu \varphi_i^\mu &= \left(\int \frac{\varphi_j^{\nu*} \varphi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^\nu \right) \varphi_j^\mu.
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Levando em conta a hermiticidade dos operadores \hat{h} , \hat{J}_j e \hat{K}_j podemos ter a expressão (2.13) dada por:

$$\begin{aligned}
\delta E &= 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \left[\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i d\vartheta \\
&+ 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \left[\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* d\vartheta.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Assumindo que os orbitais moleculares estão sujeitos à condição de ortogonalidade, mesmo depois da variação, temos uma condição sobre $\delta\varphi_i$ dada por:

$$\int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta + \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* d\vartheta = 0. \tag{2.16}$$

A condição necessária, mas não suficiente para que E seja um extremo é que $\delta E = 0$ e essa escolha deve ser compatível com (2.16). Para determinar essa condição usaremos o método dos multiplicadores de Lagrange obedecendo às seguintes etapas:

1. Multiplica-se a equação (2.16) por um fator $-2\epsilon_{ji}$, com ϵ_{ji} parâmetros que devem ser determinados a partir do princípio variacional; a equação (2.16) torna-se então:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int (\delta\varphi_i) \varphi_j^* d\vartheta = 0. \tag{2.17}$$

2. Soma-se (2.17) a δE , o que nos dá

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i^*) \left\{ \left[\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \right\} d\vartheta \quad (2.18) \\ & + 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left\{ \left[\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \right\} d\vartheta, \end{aligned}$$

e daí, fazendo $\delta E' = 0$, temos as expressões

$$\left[\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}, \quad (2.19)$$

e

$$\left[\hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right] \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij}. \quad (2.20)$$

3. Considerando que (2.20) é o complexo conjugado de (2.19) e fazendo uma operação de subtração entre as equações chegamos a

$$\sum_j \varphi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0. \quad (2.21)$$

Porém, as funções orbitais são linearmente independentes e, conseqüentemente, tem-se

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*, \quad (2.22)$$

o que mostra ser $[\epsilon_{ji}]$ uma matriz hermitiana.

Com base nos resultados até aqui apresentados é possível definir o operador de interação eletrônica total como

$$\hat{G} = \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i),$$

e o operador de Fock, como é denominado o operador do primeiro membro de (2.19), é dado por:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G}. \quad (2.23)$$

Com essas definições podemos escrever (2.19) como

$$\hat{F}\varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}, \quad (2.24)$$

conhecidas como equações de Hartree-Fock. Como, pela relação (2.22) a matriz $|\epsilon_{ij}|$ é hermitiana é possível determinar uma transformação unitária U que a diagonalize. De fato, considerando

$$\varphi'_i = \sum_j U_{ij} \varphi_j, \quad (2.25)$$

mostra-se [15] que a Eq. (2.24) pode ser transformada nas equações

$$F' \varphi'_i = \epsilon_i \varphi'_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.26)$$

As equações (2.26) são conhecidas como equações canônicas de Hartree-Fock, sendo ϵ_i as energias orbitais e φ_i os orbitais moleculares que melhor descrevem o sistema com um único determinante de Slater.

2.2.2 A equações Hartree-Fock-Roothaan

Queremos resolver as equações integro-diferenciais (2.26) para obter os orbitais moleculares na formulação Hartree-Fock Restrito, comumente usada para descrever sistemas de camada fechada; uma dificuldade na utilização dessas equações para moléculas está na falta de simetria esférica, que temos quando são utilizadas para sistemas atômicos. Na busca da solução desse problema, Roothaan [17] propôs que tais funções, usadas para representar orbitais moleculares, poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos. Esse método ficou conhecido como o Método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) e, de acordo com ele, as funções φ_i devem ser escritas como uma combinação linear de orbitais atômicos χ_p , ou seja

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^m \chi_p C_{pi}, \quad (2.27)$$

onde χ_p representa o p -ésimo orbital atômico normalizado, e C_{pi} são coeficientes numéricos a serem determinados usando o princípio variacional. Os orbitais atômicos geralmente satisfazem a relação

$$\int \chi_p^* \chi_q ds = S_{pq}, \quad (2.28)$$

determinando uma matriz quadrada $m \times m$ composta pelos elementos S_{pq} e conhecida como matriz sobreposição dos orbitais atômicos. A notação matricial pode ser introduzida definindo-se para os orbitais atômicos

$$\bar{\chi} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_p, \dots, \chi_m), \quad (2.29)$$

e para os coeficientes C_{pi}

$$c_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{bmatrix}, \text{ e } \bar{C} = (c_1 \ c_2 \ \dots \ c_n), \quad (2.30)$$

sendo C uma matriz $m \times n$. Devemos escrever o funcional energia em termos dos coeficientes C_{pi} . Então, incluindo os vínculos, podemos escrever o funcional energia como

$$E'[\varphi] = E[\varphi] + \sum_{\text{vinculos}} (-2\varepsilon_{ji}\gamma_{ij}), \quad (2.31)$$

onde ε_{ji} são os multiplicadores de Lagrange, $\gamma_{ij} = \int d\vartheta \varphi_i^* \varphi_j$, e usa-se a expressão (2.27) para φ_i . Obtém-se então o funcional energia, na aproximação LCAO-MO, como

$$E[\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n] = 2 \sum_i^n \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{h} \mathbf{c}_i + \sum_{i,j}^n \mathbf{c}_i^\dagger (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{c}_i,$$

onde $\mathbf{c}_i = [c_{pi}]$ e \mathbf{h} , \mathbf{J}_j e \mathbf{K}_j são, respectivamente, representações matriciais dos operadores \widehat{h} , \widehat{J}_j e \widehat{K}_j definidos, pela ação sobre os φ_i , na seção anterior. Então

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{h} \mathbf{c}_i + \sum_{i,j}^n \left\{ (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{c}_i + (\delta \mathbf{c}_j^\dagger) (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \mathbf{c}_j \right\} \quad (2.32) \\ & + 2 \sum_i^n \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{h} (\delta \mathbf{c}_i) + \sum_{i,j}^n \left\{ \mathbf{c}_i^\dagger (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) (\delta \mathbf{c}_i) + \mathbf{c}_j^\dagger (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) (\delta \mathbf{c}_j) \right\} \\ & - 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{S} \mathbf{c}_i \varepsilon_{ij} + 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^t) \mathbf{S}^* \mathbf{c}_i^* \varepsilon_{ji}, \end{aligned}$$

sendo os dois últimos termos oriundos de $\delta \int d\vartheta \varphi_i^* \varphi_j$ com φ_i dados por (2.27).

Como os somatórios em i e j entre as chaves são idênticos, e as matrizes \mathbf{h} , \mathbf{J}_j e \mathbf{K}_j são hermitianas, podemos escrever

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \left\{ \mathbf{h} + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \right\} \mathbf{c}_i - 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{S} \mathbf{c}_i \varepsilon_{ij} + \quad (2.33) \\ & 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^t) \left\{ \mathbf{h}^* + \sum_j (2\mathbf{J}_j^* - \mathbf{K}_j^*) \right\} \mathbf{c}_i + 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^t) \mathbf{S}^* \mathbf{c}_i^* \varepsilon_{ji}. \end{aligned}$$

Assim, o operador de Fock na base matricial dos MO's é dado por

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j), \quad (2.34)$$

e com isto a equação (2.33) fica

$$\delta E' = 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{F} \mathbf{c}_i + 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^t) \mathbf{F}^* \mathbf{c}_i^* - 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^\dagger) \mathbf{S} \mathbf{c}_i \varepsilon_{ij} - 2 \sum_i^n (\delta \mathbf{c}_i^t) \mathbf{S}^* \mathbf{c}_i^* \varepsilon_{ji}. \quad (2.35)$$

Impondo $\delta E' = 0$ obtém-se então, com a diagonalização da matriz $[\varepsilon_{ij}]$, que

$$\mathbf{F}(\mathbf{c}) \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n, \quad n = \frac{N}{2}), \quad (2.36)$$

que são justamente as equações Hartree-Fock na aproximação o LCAO, conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan.

2.3 O Método de Interação de Configurações

O uso de uma função de onda dada por um único determinante de Slater no cálculo da energia eletrônica de um sistema molecular não considera totalmente a correlação eletrônica do sistema. Considerando que a energia encontrada no cálculo Hartree-Fock é a melhor aproximação monodeterminantal para a energia do sistema, pode-se definir a energia de correlação E_{cor} como

$$E_{cor} = E_o - E_{HF}, \quad (2.37)$$

o que corresponde à diferença entre a energia exata E_o e a energia de Hartree-Fock E_{HF} .

O Método de Interação de Configurações (CI) possibilita recuperar a parte da energia de correlação de um sistema atômico ou molecular que não é determinada quando temos apenas um determinante (cálculo Hartree-Fock).

A função de estado Ψ_{CI} para o sistema de N -elétrons é construída de uma combinação linear de funções de configurações de estado ¹ (CSF), dada por:

$$\Psi_{CI} = \sum_i C_i \psi_i, \quad (i = 0, 1, 2, \dots), \quad (2.38)$$

onde cada CSF ψ_i é uma combinação linear de determinantes de Slater adaptados à simetria do estado, e C_i são os parâmetros variacionais. Especificamente, usando os spin-orbitais que são soluções das equações de Hartree-Fock, podemos escrever a função de onda Ψ_{CI} como:

$$|\Psi\rangle = C_o |\psi_o\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots, \quad (2.39)$$

com $|\psi_o\rangle$ sendo o determinante do estado fundamental, obtido do método Hartree-Fock, $|\psi_a^r\rangle$ representando os determinantes correspondentes às excitações simples

¹ *Configuration State Functions*

onde o elétron do spin-orbital a é excitado para o spin-orbital r , $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$ os determinantes correspondentes às excitações duplas em que o elétron do spin-orbital a é excitado para o spin-orbital r , e o elétron do spin-orbital b é excitado para o spin-orbital s , e assim por diante. $C_{a\dots}^{r\dots}$ são os coeficientes que servem como parâmetros variacionais determinados considerando o funcional energia [15, 18]

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.40)$$

e a condição

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (2.41)$$

Com o mesmo procedimento usado para o método Hartree-Fock devemos encontrar os pontos de extremo do funcional energia eletrônica na classe das funções de estado $|\Psi\rangle$. Introduzindo um multiplicador de Lagrange λ e definindo um novo funcional

$$E'_\lambda[\Psi] = E[\Psi] - \lambda(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1), \quad (2.42)$$

encontram-se os pontos de extremo desse funcional com a condição $\delta E' = 0$. Usando a notação matricial levando em consideração a função de estado definida para o CI e supondo a normalização das $|\psi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$, ou seja

$$\langle \psi_{a\dots}^{r\dots} | \psi_{a\dots}^{r\dots} \rangle = 1 \quad (2.43)$$

$$\langle \psi_{a\dots}^{r\dots} | \psi_{b\dots}^{s\dots} \rangle = S_{ab\dots}^{rs\dots}, \quad (2.44)$$

pode-se escrever $|\Psi\rangle$ como

$$|\Psi\rangle = \bar{\psi} \bar{C}, \quad (2.45)$$

onde $\bar{\psi}$ e \bar{C}^t são as matrizes

$$\bar{\psi} = [|\psi_o\rangle, |\psi_a^r\rangle, \dots] \quad (2.46)$$

$$\bar{C}^t = [C_o C_a^r \dots].$$

Consequentemente, teremos:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \bar{C} \bar{\psi}^t \hat{H} \bar{C} \bar{\psi} = \bar{C}^t \hat{H} \bar{C}, \quad (2.47)$$

sendo $H_{ab...}^{rs...}$ os elementos de matriz

$$H_{ab...}^{rs...} = \langle \psi_{a...}^{r...} | \hat{H} | \psi_{a...}^{r...} \rangle. \quad (2.48)$$

Considerando a condição de normalização sobre as funções dada por

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 = \bar{C}^t \bar{\phi} \bar{C} = \bar{C}^t S \bar{C},$$

onde S é a matriz definida por (2.44), encontra-se que a condição necessária para a existência de extremo do funcional $E[\Psi]$, sobre a classe de função de estado do CI incluindo a condição de normalização, é a equação secular

$$\bar{H} \bar{C} = \lambda \bar{S} \bar{C}. \quad (2.49)$$

2.3.1 Energia de Correlação Exata

Seja

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E_o |\Psi\rangle, \quad (2.50)$$

onde E_o é a energia exata, e $|\Psi\rangle$ é dada por (2.39). Multiplicando (2.50) à esquerda por $\langle \psi_o |$ temos, como resultado final que

$$\langle \psi_o | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \psi_o | \hat{H} | \psi_o \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{a,b}^{r,s} \langle \psi_o | \hat{H} | \psi_{a,b}^{r,s} \rangle$$

ou

$$E_o \langle \psi_o | \Psi \rangle = E_{HF} + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{a,b}^{r,s} (\langle \Psi_a \Psi_b | J_{i,j} | \Psi_r \Psi_s \rangle - \langle \Psi_a \Psi_b | K_{i,j} | \Psi_s \Psi_r \rangle).$$

Usando a condição $\langle \psi_o | \psi_o \rangle = 1$, e a notação

$$\langle \psi_o | \widehat{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle \phi_a \phi_b | | \phi_r \phi_s \rangle \quad (2.51)$$

temos então:

$$E_o - E_{HF} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{a,b}^{r,s} (\langle \phi_a \phi_b | | \phi_r \phi_s \rangle - \langle \phi_a \phi_b | | \phi_s \phi_r \rangle), \quad (2.52)$$

ou ainda

$$E_{cor} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{a,b}^{r,s} \langle ab | | rs \rangle, \quad (2.53)$$

onde estamos usando a notação $\langle ab | | rs \rangle$ para especificar a diferença entre as integrais de Coulomb e de Troca.

A equação (2.53) representa a energia exata de correlação com uma dependência explícita dos coeficientes $C_{a,b}^{r,s}$ das excitações duplas e das integrais $\langle ab | | rs \rangle$. Devemos notar, no entanto, que na dedução de (2.53) foi admitido um CI completo e assim devemos considerar termos de outras excitações; na realidade faz-se necessário em princípio a inclusão de todas as excitações no cálculo CI se o objetivo for determinar a energia de correlação exata.

Capítulo 3

Distribuição Eletrônica

O objetivo central desse capítulo é apresentar os elementos fundamentais sobre a distribuição de carga eletrônica em sistemas moleculares usando a função densidade de probabilidade. Há na literatura vários textos sobre o assunto; seguiremos, no entanto, o enfoque de McWeeny [16].

3.1 Função densidade eletrônica

Seja

$$\Psi(x) = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N),$$

uma função de estado eletrônico para N elétrons e consideremos a expressão

$$|\Psi(x)|^2 dx = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_j \dots dx_N, \quad (3.1)$$

interpretada como sendo a probabilidade do elétron 1 ser encontrado no elemento de volume dx_1 , simultaneamente ao elétron 2 ser encontrado no elemento de volume $dx_2 \dots$, o elétron N ser encontrado em dx_N . Em (3.1), x corresponde às coordenadas espacial r e de spin s .

A probabilidade do elétron 1 estar em dx_1 , estando os outros elétrons em qualquer

elemento de volume, é dada por:

$$dx_1 \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_j \dots dx_N, \quad (3.2)$$

ou ainda, a probabilidade de encontrar qualquer dos N elétrons em dx_1 é

$$N dx_1 \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_j \dots dx_N. \quad (3.3)$$

À densidade de probabilidade a uma partícula designaremos por $\gamma(x_1)$; podendo então escrevê-la da seguinte maneira

$$\gamma_1(x_1) = N \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_j \dots dx_N. \quad (3.4)$$

Nesta expressão, x_1 indica o ponto onde a densidade é calculada e não mais a coordenada do elétron 1.

Analogamente, teremos

$$\gamma_2(x_1; x_2) = N(N-1) \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_j \dots dx_N, \quad (3.5)$$

como a densidade de probabilidade de encontrar quaisquer dois elétrons simultaneamente em dx_1 e dx_2 . Essa função mostra como o movimento de dois elétrons diferentes é correlacionado.

As funções densidade de probabilidade a uma e a duas partículas, excluindo a contribuição do spin são, respectivamente

$$P(r_1) = \int \gamma_1(x_1) ds_1, \quad (3.6)$$

$$P(r_1, r_2) = \int \gamma_2(x_1; x_2) ds_1 ds_2. \quad (3.7)$$

3.1.1 Valor esperado de um operador

Uma maneira de introduzir uma generalização da função densidade de probabilidade do elétron é considerar o valor esperado das grandezas. De fato, seja o operador \hat{F} dependente da coordenada x do elétron, seu valor esperado será então dado por:

$$\langle F \rangle = \int \Psi^*(x) F \Psi(x) dx_1 \dots dx_j \dots dx_N \quad (3.8)$$

com $x = x_1, x_2, \dots, x_N$, ou ainda,

$$\langle F \rangle = \int F \Psi(x) \Psi^*(x) dx \quad (3.9)$$

$$= \int F \gamma_1(x_j) dx_j. \quad (3.10)$$

Entretanto, se F for um operador que tenha derivadas, por exemplo, é necessário ser preciso indicando que F deve atuar sobre $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ e não sobre $\Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N)$.

Uma forma de resolver essa questão é escrever (3.9) como

$$\langle F \rangle = \int_{x'=x} F \Psi(x) \Psi^*(x') dx, \quad (3.11)$$

com a interpretação que primeiro aplica-se F sobre $\Psi(x)$, em seguida coloca-se $x = x'$, e realiza-se a integração.

Observa-se então que em (3.11) aparecem dois conjuntos de variáveis x e x' , possibilitando assim generalizar as densidades a uma e a duas partículas, escrevendo-se

$$\gamma_1(x_1; x'_1) = N \int_{x'_1=x_1} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (3.12)$$

e

$$\begin{aligned} \gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = N(N-1) & \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \\ & x'_1 = x_1 \\ & x'_2 = x_2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Conseqüentemente, se F for um operador a uma e duas partículas, escreve-se

$$\langle F \rangle = \int_{x'_1=x_1} F \gamma_1(x_1; x'_1) dx_1. \quad (3.14)$$

$$\langle F \rangle = \int_{\substack{x'_1=x_1 \\ x'_2=x_2}} F \gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) dx_1 dx_2. \quad (3.15)$$

A expressão (3.11) pode ser aplicada a qualquer operador. Assim, analisando o operador definido em (2.7), e considerando o termo a uma partícula temos

$$\left\langle \sum_{\mu} h(\mu) \right\rangle = \int_{x'_{\mu}=x_{\mu}} \sum_{\mu}^N h(\mu) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_{\mu}, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x'_{\mu}, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N \quad (3.16)$$

que resulta em

$$\left\langle \sum_{\mu} h(\mu) \right\rangle = N \int_{x'_1=x_1} h(1) \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x_2, x_3, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (3.17)$$

e usando (3.12)

$$\left\langle \sum_{\mu} h(\mu) \right\rangle = \int_{x'_1=x_1} h(1) \gamma_1(x_1, x'_1) dx_1. \quad (3.18)$$

Analogamente, para o termo a duas partículas teremos, com $g(\mu, \nu) = \frac{1}{r^{\mu, \nu}}$:

$$\left\langle \sum_{\mu, \nu} g(\mu, \nu) \right\rangle = \quad (3.19)$$

$$\sum_{\mu, \nu} \int_{\substack{x'_{\mu}=x_{\mu} \\ x'_{\nu}=x_{\nu}}} g(\mu, \nu) \Psi(x_1, \dots, x_{\mu}, \dots, x_{\nu}, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, \dots, x'_{\mu}, \dots, x'_{\nu}, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N$$

que, desenvolvendo e considerando (3.16) resulta em

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{N(N-1)} \left\{ \int_{\substack{x'_1 = x_1 \\ x'_2 = x_2}} g(1,2)\gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) dx_1 dx_2 + \right. \\
& + \int_{\substack{x'_1 = x_1 \\ x'_3 = x_3}} g(1,3)\gamma_2(x_1, x_3; x'_1, x'_3) dx_1 dx_3 \\
& + \dots + \left. \int_{\substack{x'_{N-1} = x_{N-1} \\ x'_N = x_N}} g(N, N-1)\gamma_2(x_N, x_{N-1}; x'_N, x'_{N-1}) dx_{N-1} dx_N \right\}
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Como tem-se $N(N-1)$ integrais do mesmo tipo pode-se, fazendo uma mudança de variável, escrever:

$$\left\langle \sum_{\substack{\mu, \nu \\ \mu \neq \nu}} g(\mu, \nu) \right\rangle = \int_{\substack{x'_1 = x_1 \\ x'_2 = x_2}} g(1,2)\gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) dx_1 dx_2. \tag{3.21}$$

Das expressões (3.12) e (3.13), segue que as densidades de probabilidade a um e a dois elétrons, integrando nas variáveis de spin, são dadas por:

$$P_1(r_1; r'_1) = \int_{s'_1 = s_1} h(1)\gamma_1(x_1; x'_1) ds_1 \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}
P_2(r_1, r_2; r'_1, r'_2) &= \int_{\substack{s'_1 = s_1 \\ s'_2 = s_2}} g(1,2)\gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) ds_1 ds_2. \tag{3.23}
\end{aligned}$$

Em consequência, a expressão para a energia do sistema pode ser dada por:

$$E = \frac{-1}{2} \int \nabla_1^2 \gamma_1(x_1; x'_1) dx_1 + \int \frac{Z_A}{r^{\mu A}} \gamma_1(x_1; x'_1) dx_1 \quad (3.24)$$

$$+ \frac{1}{2} \int g(1, 2) \gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) dx_1 dx_2$$

ou ainda

$$E = \frac{-1}{2} \int \nabla_1^2 P_1(r_1) dr_1 + \int \frac{Z_A}{r^{\mu A}} P_1(r_1) dr_1 \quad (3.25)$$

$$+ \frac{1}{2} \int g(1, 2) P_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2.$$

3.1.2 Função densidade a um e a dois elétrons para uma função de onda monodeterminantal

Consideremos uma única configuração na qual os spin-orbitais $\phi_A, \phi_B, \dots, \phi_X$ são ocupados pelos N elétrons. A correspondente função de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ é dada por um determinante de Slater, isto é:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{1/2} \widehat{A} \{ \phi_A(x_1) \phi_B(x_2) \dots \phi_N(x_N) \}. \quad (3.26)$$

onde estamos notando os índices dos spin-orbitais por letras maiúsculas A, B,....

Partindo do funcional energia dado em (2.8), e considerando apenas os termos a uma e duas partículas, temos

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.27)$$

$$= \sum_R \langle \phi_R | h | \phi_R \rangle + \frac{1}{2} \sum_{R,S} (\langle \phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle - \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle).$$

Em (3.27) o termo a uma partícula é definido como

$$\langle \phi_R | h | \phi_R \rangle = \int \phi_R^*(x_1) h(1) \phi_R(x_1) dx_1 = \int_{x'_1=x_1} h(1) \phi_R(x_1) \phi_R^*(x'_1) dx_1. \quad (3.28)$$

Usando então a definição

$$\gamma_1(x_1; x'_1) = \sum_{R,S} \gamma_{1RS} \phi_S(x_1) \phi_R^*(x'_1), \quad (3.29)$$

onde γ_{1RS} são coeficientes numéricos, pode-se escrever em geral

$$\int_{x'_1=x_1} h(1)\gamma_1(x_1, x'_1)dx = \sum_{R,S} \gamma_{1RS} \int \phi_R^*(x_1)h(1)\phi_S(x_1)dx_1 \quad (3.30)$$

Comparando essa expressão com (3.28) nota-se que, no caso de Ψ ser apenas um determinante, tem-se

$$\gamma_{1RR} = 1 \text{ (}\phi_R \text{ ocupados)} \text{ e } \gamma_{1RR} = 0 \text{ (nos outros casos).}$$

ou seja, no caso de um determinante, $\gamma_1(x_1; x'_1)$ toma a seguinte forma

$$\gamma_1(x_1; x'_1) = \sum_{R \text{ ocupados}} \phi_R(x_1)\phi_R^*(x'_1).$$

Considerando em (3.27) os termos do operador de Coulomb e do operador de Troca, temos explicitamente:

$$\begin{aligned} \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_R \phi_S \rangle = & \int \phi_R^*(x_1)\phi_S^*(x_2)g(1,2)\phi_R(x'_1)\phi_S(x'_2)dx_1 dx_2 \quad (3.31) \\ & x'_1 = x_1 \\ & x'_2 = x_2 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \langle \phi_R \phi_S | g | \phi_S \phi_R \rangle = & \int \phi_R^*(x_1)\phi_S^*(x_2)g(1,2)\phi_S(x'_1)\phi_R(x'_2)dx_1 dx_2, \quad (3.32) \\ & x'_1 = x_1 \\ & x'_2 = x_2 \end{aligned}$$

o que possibilita introduzir a função densidade a duas partículas por

$$\gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \sum_{R,S} [\phi_R^*(x_1)\phi_S^*(x_2)\phi_R(x'_1)\phi_S(x'_2) - \phi_R^*(x_1)\phi_S^*(x_2)\phi_S(x'_1)\phi_R(x'_2)] \quad (3.33)$$

ou, em termos da função densidade $\gamma_1(x_1; x'_1)$

$$\gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \gamma_1(x_1; x'_1)\gamma_1(x_2; x'_2) - \gamma_1(x_2; x'_1)\gamma_1(x_1; x'_2). \quad (3.34)$$

A possibilidade de escrever a densidade de probabilidade a dois elétrons, em termos da densidade a uma partícula, é característica da aproximação usando um determinante, o que significa que nesta aproximação as propriedades do sistema são determinadas por $\gamma_1(x_1, x_1')$ conhecida como matriz densidade de Fock-Dirac [15]. Na realidade, nesse caso, a densidade para K -elétrons pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \gamma_K(x_1, \dots, x_K; x_1', \dots, x_K') &= K! \Psi(x_1, x_2, \dots, x_K) \Psi^*(x_1', x_2', \dots, x_K') \quad (3.35) \\ &= \begin{vmatrix} \gamma_1(x_1; x_1') & \gamma_1(x_1; x_2') & \dots \\ \gamma_1(x_2; x_1') & \gamma_1(x_2; x_2') & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ & & & \gamma_1(x_K; x_K') \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

O resultado mostra que, utilizando uma função de onda monodeterminantal a função densidade a K -elétrons ($N \geq K \geq 2$) é sempre dada como um produto anti-simetrizado de densidades a uma partícula, ou seja, que a densidade a K -elétrons pode ser fatorada no produto de densidades a um elétron. Consequentemente, propriedades a dois elétrons (como a energia de interação entre eles) podem ser expressas a partir da função densidade a um elétron.

Para estudos em sistemas de camada fechada é conveniente expressar as funções densidade $\gamma_1(x_1; x_1')$ e $\gamma_2(x_1, x_2; x_1', x_2')$ em função dos orbitais moleculares de forma que, integrando-se nas variáveis de spin, obtém-se

$$P_1(r_1) = 2 \sum_A \varphi_A(r_1) \varphi_A^*(r_1), \quad (3.36)$$

$$P_2(r_1, r_2) = 2(2 - P_{12}) \sum_{A,B} \varphi_A(r_1) \varphi_B(r_2) \varphi_A^*(r_1) \varphi_B^*(r_2). \quad (3.37)$$

onde, agora, a soma à direita dessas equações é realizada nos orbitais moleculares ocupados, e P_{12} é o operador que permuta a partícula 1 com a 2.

Para sistemas de camada fechada as eqs.(3.36) e (3.37) podem ser expressas de

forma geral como

$$P_1(r_1) = \sum_{AC} P_{1,CA} \varphi_C(r_1) \varphi_A^*(r_1), \quad (3.38)$$

$$P_2(r_1, r_2) = \sum_{A,B,C,D} P_{12,CDAB} \varphi_C(r_1) \varphi_D(r_2) \varphi_A^*(r_1) \varphi_B^*(r_2). \quad (3.39)$$

onde $P_{1,CA}$ e $P_{2,CDAB}$ são coeficientes numéricos.

Essas equações tornam-se, respectivamente, as eqs. (3.36) e (3.37) desde que

$$P_{1,CA} = 2\delta_{AC} \quad (3.40)$$

$$P_{2,CDAB} = (4\delta_{AC}\delta_{DB} - 2\delta_{BC}\delta_{AD}P_{12}) \quad (3.41)$$

e são consideradas casos particulares das equações para a expansão restrita a um único determinante de camada fechada.

3.1.3 Função densidade a um e dois elétrons para uma função de onda multideterminantal (ou densidade de transição)

Até agora toda discussão sobre densidade de carga está fundamentada nas propriedades de um único determinante; entretanto, em alguns casos, precisamos discutir propriedades que dependem conjuntamente de dois estados como, por exemplo, em transições espectroscópicas e regras de seleção, ou em que o estado seja descrito por uma função multideterminantal. Consideremos então dois estados $|\Psi_K\rangle$ e $|\Psi_L\rangle$ que, inicialmente, suporemos monodeterminantais. Neste caso, a discussão realizada nas seções anteriores pode ser generalizada, definindo-se em lugar da função densidade de probabilidade as chamadas matrizes densidade de transição, ou seja, no caso a uma partícula tem-se

$$\gamma_1(KL/x_1; x'_1) = N \int \Psi_K(x_1, x_2, \dots, x_k) \Psi_L^*(x'_1, x_2, \dots, x_l) dx_2 dx_3 \dots dx_N, \quad (3.42)$$

e, para a densidade a dois elétrons, segue:

$$\gamma_2(KL/x_1, x_2; x'_1, x'_2) = N(N-1) \int \Psi_K(x_1, x_2, \dots, x_k) \Psi_L^*(x'_1, x'_2, \dots, x_l) dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (3.43)$$

É interessante notar que, se $K = L$, teremos

$$\gamma_1(KL/x_1; x_1') = \gamma_1(x_1; x_1') \quad (3.44)$$

$$\gamma_2(KL/x_1, x_2; x_1', x_2') = \gamma_2(x_1, x_2; x_1', x_2'), \quad (3.45)$$

caso em que se L for solução Hartree-Fock podemos definir

$$\int \gamma_2(LL/x_1, x_2; x_1', x_2') ds_1 dx_2 = \gamma_{HF}(r_1); \quad (3.46)$$

$$x_1' = x_1$$

$$x_2' = x_2$$

e se $K \neq L$, é possível escrever os elementos de transição para $\sum_{\mu} h(\mu)$ e $\sum_{\mu \neq \nu} g(\mu, \nu)$ como:

$$\left\langle \Psi_L \left| \sum_{\mu} h(\mu) \right| \Psi_K \right\rangle = \int_{x_1' = x_1} h(1) \gamma_1(KL/x_1; x_1') dx_1, \quad (3.47)$$

$$\left\langle \Psi_L \left| \sum_{\mu \neq \nu} g(\mu, \nu) \right| \Psi_K \right\rangle = \int_{\substack{x_1' = x_1 \\ x_2' = x_2}} g(1, 2) \gamma_2(KL/x_1, x_2; x_1', x_2') dx_1 dx_2. \quad (3.48)$$

A segunda parte da generalização corresponde a escrever cada estado $|\Psi_K\rangle$ e $|\Psi_L\rangle$ como uma função CI (interação de configurações), por exemplo. Neste caso, segue que

$$|\Psi_K\rangle = \sum_k C_K^k \psi_k \quad (3.49)$$

e

$$|\Psi_L\rangle = \sum_l C_L^l \psi_l, \quad (3.50)$$

onde $\{\psi_k\}$ e $\{\psi_l\}$ serão CSF (funções configurações de estado) e, portanto, podendo ser mono ou multideterminantal; as expressões $\gamma_1(KL/x_1; x_1')$ e $\gamma_2(KL/x_1, x_2; x_1', x_2')$ são dadas então por

$$\rho_1(KL/x_1; x_1') = \sum_{k,l} C_K^k C_L^{l*} \gamma_1(kl/x_1; x_1'), \quad (3.51)$$

$$\rho_2(KL/x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \sum_{k,l} C_K^k C_L^{l*} \gamma_2(kl/x_1, x_2; x'_1, x'_2), \quad (3.52)$$

com

$$\gamma_1(kl/x_1; x'_1) = N \int \psi_k(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi_l^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (3.53)$$

e

$$\gamma_2(kl/x_1, x_2; x'_1, x'_2) = N(N-1) \int \psi_k(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi_l^*(x'_1, x'_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N, \quad (3.54)$$

caso em que se $K=L$ for a solução CI podemos definir

$$\int \rho_2(LL/x_1, x_2; x'_1, x'_2) ds_1 dx_2 = \gamma_{CI}(r_1) \quad (3.55)$$

$$x'_1 = x_1$$

$$x'_2 = x_2$$

As relações (3.51) e (3.52) mostram que as matrizes densidade, no caso de funções de estado multideterminantais, são somas ponderadas de matrizes densidade referentes a diferentes pares de determinantes que podem ser calculados pelas regras de Condon-Slater [19, 20]. De fato, se $|l\rangle$ e $|l'\rangle$ forem dois determinantes formados por spin orbitais $(\phi_A, \phi_B, \dots, \phi_R \dots)$ e $(\phi'_A, \phi'_B, \dots, \phi'_R \dots)$ respectivamente, segue dessas regras que as densidades serão nulas a menos que em $|l\rangle$ e $|l'\rangle$ haja no máximo 0, 1 ou 2 spin-orbitais diferentes, obtendo-se então:

$$(i) \text{ se } |l\rangle = |l'\rangle = (N!)^{-1/2} \det |\varphi_A(x_1) \varphi_B(x_2) \dots \varphi_R(x_R) \dots|,$$

$$\gamma_1(l, l/x_1; x'_1) = \sum_R \varphi_R(x_1) \varphi_R^*(x'_1), \quad (3.56)$$

$$\gamma_2(l, l/x_1, x_2; x'_1, x'_2) = (1 - P_{12}) \sum_{S,R} \varphi_R(x_1) \varphi_S(x_2) \varphi_R^*(x'_1) \varphi_S^*(x'_2), \quad (3.57)$$

$$(ii) \text{ se } |l\rangle = (N!)^{-1/2} \det |\varphi_A(x_1) \varphi_B(x_2) \dots \varphi_R(x_R) \dots|,$$

$$|l'\rangle = (N!)^{-1/2} \det |\varphi_A(x_1) \varphi_B(x_2) \dots \varphi'_R(x_R) \dots|$$

$$\gamma_1(l, l'/x_1; x'_1) = \varphi_R(x_1) \varphi_R^*(x'_1), \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \gamma_2(l, l' / x_1, x_2; x'_1, x'_2) = & (1 - P_{12}) \sum_{S \neq R} \{ [\varphi_R(x_1) \varphi_S(x_2) \varphi_R^*(x'_1) \varphi_S^*(x'_2)] \\ & + [\varphi_R(x_1) \varphi_S(x_2) \varphi_R^*(x'_1) \varphi_S^*(x'_2)] \}, \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} \text{(iii) se } |l\rangle = & (N!)^{-1/2} \det |\varphi_A(x_1) \varphi_B(x_2) \dots \varphi_R(x_R) \dots \varphi_S(x_S) \dots| \\ |l'\rangle = & (N!)^{-1/2} \det |\varphi_A(x_1) \varphi_B(x_2) \dots \varphi'_R(x_R) \dots \varphi'_S(x_S) \dots| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_2(l, l' / x_1, x_2; x'_1, x'_2) = & (1 - P_{12}) \{ [\varphi_R(x_1) \varphi_S(x_2) \varphi_R^*(x'_1) \varphi_S^*(x'_2)] + \\ & + [\varphi_R(x_1) \varphi_S(x_2) \varphi_R^*(x'_1) \varphi_S^*(x'_2)] \}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Nas expressões (3.57), (3.59) e (3.60) o operador P_{12} permuta as variáveis x_1 e x_2 . Com as expressões obtidas para γ_1 e γ_2 , considerando as funções multideterminantis, é possível tecer algumas considerações físicas. Assim:

(i) Se $\psi_k = \psi_i^* = (\varphi_{A_K}, \varphi_{B_K}, \varphi_{C_K} \dots \varphi_{R_K})$ podemos concluir que a contribuição para a carga total da molécula como também a energia do sistema serão dadas através dos respectivos valores esperados;

(ii) Se $\psi_k = (\varphi_{A_K}, \varphi_{B_K}, \varphi_{C_K} \dots \varphi_{U_K})$ e $\psi_l^* = (\varphi_{A_l}, \varphi_{B_l}, \varphi_{C_l}, \dots, \varphi_{X_l})$ são distintos por um único spin-orbital molecular, ou seja, $\varphi_{U_K} \neq \varphi_{X_l}$ temos as expressões (3.56) e (3.57) .

Em conseqüência, se considerarmos ϕ_k e ϕ_l^* ortogonais, a chamada carga líquida de transição será nula e teremos o espaço dividido por um plano nodal em duas regiões, uma com distribuição positiva e outra com distribuição negativa; a contribuição para a energia eletrônica ocorre através dos valores esperados (3.47) e (3.48);

(iii) Se $\psi_k = (\varphi_{A_K}, \varphi_{B_K}, \varphi_{C_K} \dots \varphi_{U_K}, \varphi_{V_K})$ e $\psi_l^* = (\varphi_{A_l}, \varphi_{B_l}, \varphi_{C_l} \dots \varphi_{X_l}, \varphi_{Z_l})$ forem distintos por dois spin-orbitais moleculares, ou seja, $\varphi_{U_K} \neq \varphi_{X_l}$ e $\varphi_{V_K} \neq \varphi_{Z_l}$ temos

$$\gamma_{1kl}(x_1) = 0 \quad (3.61)$$

e

$$\begin{aligned} \gamma_{2kl}(x_1; x_2) = & (1 - P_{12})\{[\varphi_U(x_1)\varphi_V(x_2)\varphi_X^*(x_1)\varphi_Z^*(x_2)] \\ & + [\varphi_V(x_1)\varphi_U(x_2)\varphi_Z^*(x_1)\varphi_X^*(x_2)]\}; \end{aligned} \quad (3.62)$$

ou seja, não haverá contribuição para a carga molecular e a contribuição para a energia ocorrerá somente através do valor esperado do operador a duas partículas.

(iv) Se ψ_K e ψ_l^* diferem por mais de dois spin-orbitais, as densidades $\gamma_{1kl}(x_1)$ e $\gamma_{2kl}(x_1; x_2)$ são nulas.

Através das regras de Condor Slater [19] é possível perceber que, numa formulação multideterminantal, a função densidade a dois elétrons, $\gamma_{2kl}(x_1; x_2)$, não pode ser fatorada em termos da função densidade a um elétron $\gamma_{1kl}(r_1)$, o que ocorre no caso monodeterminantal visto anteriormente. Isto decorre do fato da expansão multideterminantal representar um sistema de N-elétrons interagentes em que as partículas componentes estão correlacionadas entre si.

3.2 Análise de População

Seja a função densidade considerando apenas a parte espacial dada por

$$P(r) = \sum_{R,S} P_{RS} \varphi_R(r) \varphi_S^*(r), \quad (3.63)$$

onde a função orbital φ_R é equivalente a (2.27) e P_{RS} são os coeficientes dado por

$$P_{RS} = C_k C_l P_{RS}^{kl}. \quad (3.64)$$

Substituindo (2.27) em (3.63) temos

$$P(r) = \sum_{R,S} P_{RS} \sum_p \chi_p^* C_{pR}^* \sum_q \chi_q C_{qs}, \quad (3.65)$$

$$P(r) = \sum_{p,q} P_{p,q}^x \chi_p^* \chi_q, \quad (3.66)$$

sendo essa a expressão mais geral para a densidade de carga eletrônica em função de orbitais atômicos; ela é equivalente à (3.63) definida em termos de orbitais moleculares.

O coeficiente $P_{p,q}^x$ para o termo a uma partícula é representado por

$$P_{p,q}^x = \sum_{R,S} P_{RS} C_{pR}^* C_{qS}, \quad (3.67)$$

e o coeficiente $P_{p,q,m,n}^x$ para um termo a duas partículas é

$$P_{p,q,m,n}^x = \sum_{R,S,T,U} P_{RSTU} C_{pR}^* C_{qS} C_{mT}^* C_{nU}, \quad (3.68)$$

sendo o índice χ usado nos coeficientes para indicar a base atômica usada.

Podemos escrever os respectivos termos a uma e duas partículas para a densidade de carga como:

$$P(r_1) = \sum_{p,q} P_{p,q}^x \chi_p^* \chi_q, \quad (3.69)$$

$$P(r_1, r_2) = \sum_{p,q,m,n} P_{p,q,m,n} \chi_p^* \chi_q \chi_m^* \chi_n; \quad (3.70)$$

consequentemente, a expressão mais geral para o funcional energia será:

$$E = \sum_{p,q} P_{p,q}^x \langle \chi_p | h(1) | \chi_q \rangle + \frac{1}{2} \sum_{p,q,m,n} P_{p,q,m,n} \langle \chi_p \chi_q | g(1,2) | \chi_m \chi_n \rangle. \quad (3.71)$$

Uma maneira de escrever as equações (3.69) e (3.70) numa forma compacta é utilizando a condição dos orbitais dada em (2.28) e também definindo as seguintes relações

$$d_m(r) = |\chi_m(r)|^2, \quad d_{mn}(r) = \frac{\chi_m(r)\chi_n(r)}{S_{mn}}, \quad (3.72)$$

sendo S_{mn} a matriz de sobreposição. Assim, teremos

$$P(r) = \sum_m q_m d_m(r) + \sum_{m<n} q_{mn} d_{mn}(r); \quad (3.73)$$

e os coeficientes numéricos agora são dados por

$$q_m = P_{mn}^x, \quad q_{mn} = 2S_{mn}P_{mn}^x, \quad m \neq n. \quad (3.74)$$

Integrando a função $P(r)$ no espaço dos N elétrons temos:

$$\int P(r)d(r) = \sum_m q_m + \sum_{m < n} q_{mn} = N, \quad (3.75)$$

com a carga total dividida em duas partes: a quantidade q_m que surge de cada orbital e que é denominada de população orbital, e a quantidade q_{mn} que surge do termo d_{mn} e é conhecida como população de sobreposição.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo apresentamos nossos resultados referentes ao estudo da distribuição da densidade eletrônica dos sistemas moleculares H_3^+ e H_2 . Especificamente, fizemos a leitura dessa distribuição através de curvas fechadas de diferentes raios utilizando dois métodos para a determinação das funções: Hartree-Fock e CI (Interação de Configurações). Como base LCAO usamos o conjunto $STO-3G$ composto pela função $1s$ expandida em três gaussianas, e a base $N21-3G$ composta pela função $1s$ expandida em duas gaussianas e a função $2s$ expandida em uma gaussiana.

A geometria de cada sistema, exposto no plano XY com $Z = 0$, obedece a distância de equilíbrio internuclear de $1,65 \text{ u.a}$ numa configuração triangular dos seus núcleos (H_3^+), e $1,40 \text{ u.a}$ numa formação linear onde os núcleos são expostos ao longo do eixo X (H_2).

No caso do sistema H_2 , fazendo coincidir o ponto médio entre os núcleos da molécula com a origem do sistema de coordenadas, apresentamos a densidade eletrônica ao longo de curvas caracterizadas por raios que descrevem regiões representadas por: r_1 e r_2 menores que $0,70 \text{ u.a}$; ao longo de uma curva que passa pelos núcleos de cada átomo descrita por um raio r_3 ; ao longo de curvas que descrevem regiões externas representadas pelos raios r_4 , r_5 , ou $r_{ext} > r_3$. Os valores dos expoentes e dos coeficientes que compõem as funções orbitais bem como os valores das energias dos

sistemas foram obtidos através do programa computacional GAMESS⁵ [21]. O valor da densidade eletrônica em cada ponto foi determinado com o programa Maple e o desenvolvimento das expressões usadas para esse cálculo é mostrado no apêndice A.

Os sistemas estudados são compostos por um par eletrônico. Assim, estabelecemos duas etapas na análise do comportamento da distribuição da densidade eletrônica. Primeiramente foi feito o cálculo da densidade eletrônica relativa a um dos elétrons (e_2) sendo a densidade relativa ao outro elétron (e_1) integrada em todo o espaço. Esse resultado chamamos de comportamento da densidade eletrônica a uma partícula. Em seguida, trabalhamos com um elétron (e_1) fixado em dois diferentes pontos definidos e, para cada ponto, as coordenadas do outro elétron (e_2) variavam descrevendo uma curva de dado raio, dando origem assim ao que chamamos comportamento da densidade eletrônica a duas partículas. As expressões para o cálculo da densidade a uma e a duas partículas foram obtidas a partir da função densidade de probabilidade.

Vale ressaltar que, no cálculo da densidade a duas partículas, para a localização do elétron e_1 no sistema H_2 consideramos como ponto fixo p_1 situado no centro da molécula, e p_2 em um dos núcleos da molécula. Para o sistema H_3^+ o ponto p_2 foi localizado no núcleo do átomo A ao longo de eixo OY .

Na seqüência faremos uma discussão dos resultados encontrados para os sistemas em estudo dando enfoque à comparação das densidades obtidas dos conjuntos de base LCAO e dos métodos Hartree-Fock e CI. Neste sentido vale ressaltar que em nossas figuras a distância do centro a um ponto da curva está relacionada ao valor da densidade eletrônica para o raio e ângulo indicados na figura. Nota-se ainda que, para que as densidades para diferentes raios r pudessem ser colocadas numa mesma figura, houve a necessidade de se usar diferentes fatores de normalização; em conseqüência, a leitura dos gráficos possibilita uma análise qualitativa mas não quantitativa.

⁵*General Atomic and Molecular Electronic Structure System.*

4.1 Densidade Eletrônica no Sistema H_2

Com a molécula no plano XY definindo uma geometria linear na geometria de equilíbrio $d_{H_1-H_2} = 1,4u.a$ e com o centro da molécula coincidindo com o centro do sistema de coordenadas, a determinação da densidade eletrônica foi realizada nas seguintes regiões: interior da molécula ao longo de uma curva descrita pelo raio $r_1 = 0,1 u.a$; ao longo de uma curva passando pelo ponto médio entre a origem do sistema de coordenadas e o núcleo caracterizada por um raio $r_2 = 0,35 u.a$; ao longo de uma curva passando pelos núcleos com raio $r_3 = 0,70 u.a$; ao longo de curvas tendo raios $r_4 = 1,40 u.a$ e $r_5 = 2,0 u.a$ ou seja, raios que definem curvas em regiões que envolvem a molécula.

As expressões para o cálculo do valor da densidade a uma partícula usando as funções obtidas respectivamente, pelos métodos Hartree-Fock e CI, são dadas por:

$$\gamma_{HF}(r_1) = C_o^* C_o [\varphi_1^*(1) \varphi_1(1)], \quad (4.1)$$

e

$$\begin{aligned} \gamma_{CI}(r_1) = & C_o^* C_o [\varphi_1^*(1) \varphi_1(1)] + \sum_r C_o^* C_a^r [\varphi_1^*(1) \varphi_r(1)] \\ & 2 \sum_r C_a^{*r} C_a^r [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] + 2 \sum_r C_a^{*r} C_{ab}^{rr} [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] \\ & 4 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_a^r [\varphi_r^*(1) \varphi_a(1)] + 2 \sum_s C_{ab}^{*ss} C_{ab}^{ss} [\varphi_s^*(1) \varphi_s(1)] \\ & 2 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_{ab}^{rr} [\varphi_r^*(1) \varphi_r(1)] - 2 \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_{ab}^{rs} [\varphi_s^*(1) \varphi_r(1)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Para a densidade a duas partículas usamos a expressão de troca-correlação dada por:

$$\eta_{xc} = \frac{2 |\Psi(r_1, r_2)|^2}{\eta(r_1)} - \eta(r_2) \quad (4.3)$$

com

$$\eta(r_i) = 2 \int |\Psi(r_i, r_j)|^2 dr_j. \quad (4.4)$$

A expressão (4.3) tem uma interpretação qualitativa que pode ser resumida da seguinte forma: $|\Psi(r_1, r_2)|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar um elétron em r_1 e outro em r_2 . Dividindo-se $|\Psi(r_1, r_2)|^2$ pela densidade de probabilidade de encontrar um elétron em r_1 , tem-se uma densidade de probabilidade condicional de encontrar um elétron em r_2 dado o outro em r_1 .

4.1.1 Densidade Eletrônica a uma Partícula no Sistema H_2

Das expressões (4.1) e (4.2) foram obtidos os seguintes resultados:

Na figura (4.1) apresentamos os resultados encontrados para a densidade eletrônica obtida com o método Hartree-Fock usando as bases *STO – 3G* (a) e *N21* (b). Observando o primeiro gráfico temos que, tanto para r_1 como para r_2 , a probabilidade de se detectar o segundo elétron é praticamente a mesma em qualquer ponto dessas curvas o que está de acordo com uma teoria de campo médio, já que temos uma situação semelhante ao de um sistema mono eletrônico no estado fundamental. Para r_3 , no entanto, observa-se que a maior probabilidade encontra-se próximo aos núcleos, o que também é observado para r_4 e r_5 . A mudança de base (figura (4.1b)) mantém a situação para r_1 mas já para $r \geq r_2$ nota-se que a maior probabilidade desloca-se para as proximidades dos núcleos com uma diminuição da densidade entre eles.

Para os resultados obtidos com o método CI e base *STO – 3G* (figura (4.2a)), a curva caracterizada pelo raio r_1 conserva sua forma circular e o que é observado em qualquer curva de raio $r \geq r_2$ é uma convergência, das curvas, para a origem do sistema passando a ter uma concentração de carga próximo aos núcleos; a base *N21 – 3G* enfatiza esse fato para todos os raios (figura (4.2b)). O comportamento observado com o método CI está de acordo com o que se espera de uma situação em que há um elétron sujeito à carga dos dois núcleos, blindada pelo segundo elétron.

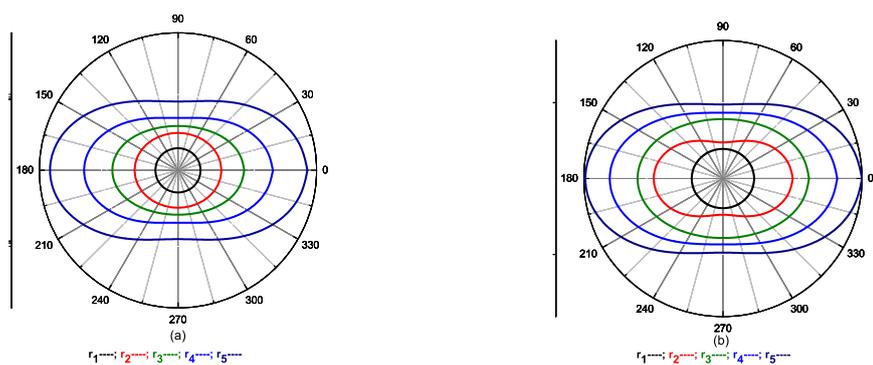


Figura 4.1: Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método Hartree-Fock.

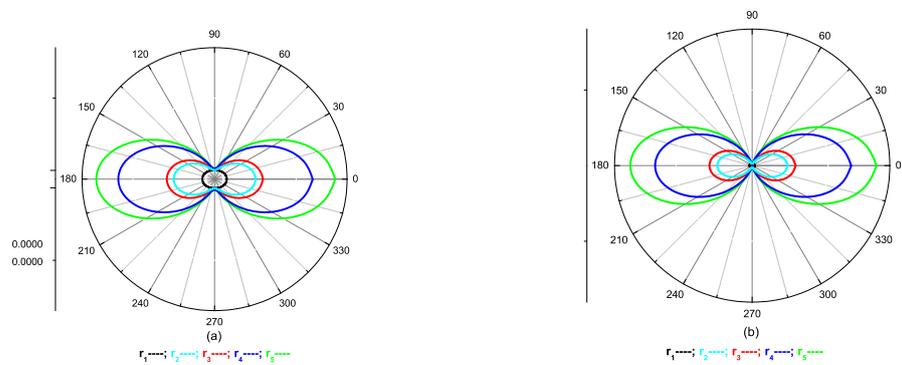


Figura 4.2: Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método CI

4.1.2 Densidade Eletrônica a duas Partículas no Sistema H_2

Para essa etapa trabalhamos com as expressões (4.3) e (4.4). Na figura (4.3) o elétron e_1 está localizado em p_1 (origem do sistema de coordenadas) e para o termo troca-correlação η_{xc} observamos no primeiro gráfico (a), com a base $STO - 3G$, uma densidade eletrônica descrita por curvas circulares, resultado compatível com o apresentado por Thompson and Alavi [22]. No segundo gráfico (b) com a base $N21 - 3G$, as distribuições para r_1 e r_2 mantêm a mesma forma geométrica das curvas anteriores mas, a partir da curva de raio r_3 , há uma concentração próximo aos núcleos.

Na figura (4.4) o elétron e_1 está localizado em p_2 (coordenadas de um dos núcleos) e é observado que a densidade de probabilidade apresenta um mínimo em torno da região em que se encontra esse elétron. Este resultado, por razões físicas, é esperado já que a interação Coulombiana entre os dois elétrons é dominante.

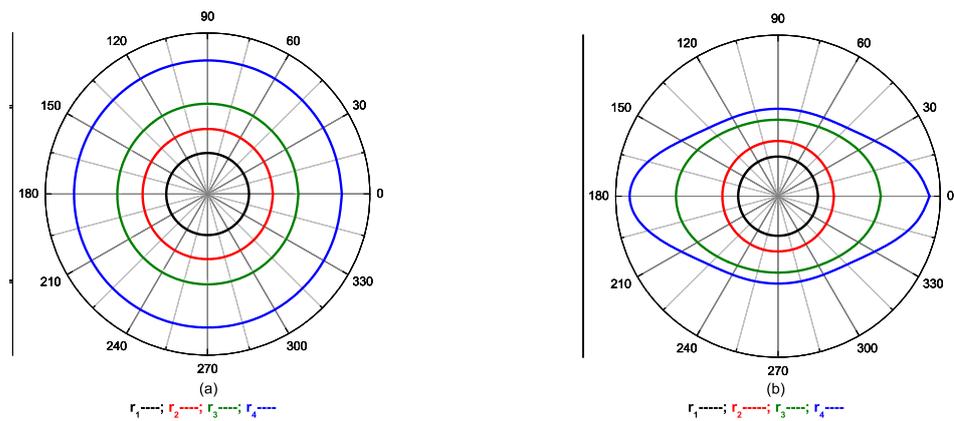


Figura 4.3: Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 fixando um elétron na origem, usando o método CI e as bases STO-3G(a) e N21-3G(b) (termo troca-correlação)

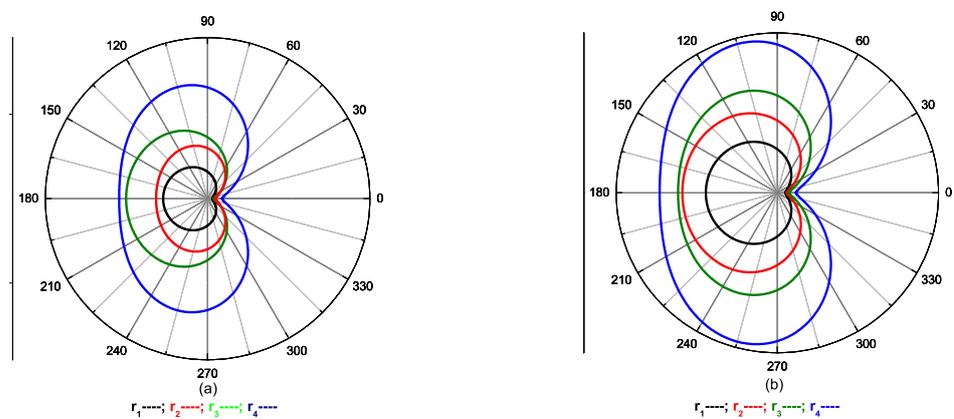


Figura 4.4: Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_2 com um elétron tendo coordenadas iguais às de um dos núcleos, usando o método CI e as bases STO-3G(a) e N21-3G(b) (termo troca-correlação)

4.2 Densidade Eletrônica no Sistema H_3^+

4.2.1 O íon H_3^+

O íon H_3^+ foi descoberto em 1912 por Thomson [23] enquanto realizava estudos sobre descargas elétricas no gás hidrogênio. Esse íon, um dos mais simples sistemas poliatômicos, tem atraído a atenção de pesquisadores em Astrofísica.

Em 1964 Christoferson [12] demonstrou que, dispendo os hidrogênios na estrutura de um triângulo equilátero, tem-se a formação mais estável para esse tipo de sistema; posteriormente, em 1978 em seus estudos experimentais, Gaillard et al [13] determinaram a geometria de equilíbrio desse sistema e ainda na década de 80 houve estudos espectroscópicos [14] e observações rovibracionais dessa molécula [24]. Nessa seção faremos um estudo do comportamento da densidade eletrônica do íon H_3^+ , com a geometria na forma de um triângulo equilátero, usando os métodos HF e CI para determinar as funções.

Com a molécula no plano XY segundo uma geometria triangular (triângulo equilátero) e o seu centro coincidindo com o centro do sistema de coordenadas, analisamos o comportamento da densidade eletrônica em algumas regiões do espaço, a saber: região representada pela curva de raio $r_1 = 0,1 u.a$; região correspondente à curva passando pelo ponto médio entre os núcleos caracterizada pelo raio $r_2 = \frac{1}{3}h$, onde h é a altura do triângulo equilátero; região definida pela curva passando pelos núcleos do íon, ou seja, $r_3 = \frac{2}{3}h$; regiões correspondentes a curvas que envolvem o íon ou seja, $r_4 = 1,6 u.a$ e $r_5 = 2,0 u.a$. Nas subseções seguintes apresentaremos os resultados encontrados para a densidade eletrônica a uma e a duas partículas.

4.2.2 Densidade Eletrônica a uma Partícula no Sistema H_3^+

Com a mesma expressão usada no cálculo da densidade eletrônica para o sistema H_2 , analisamos o comportamento da densidade eletrônica no sistema H_3^+ e obtivemos

os seguintes resultados:

Na figura (4.5) o primeiro gráfico descreve o comportamento da densidade eletrônica usando funções obtidas através do método Hartree-Fock com a base $STO - 3G$. É possível observar que, para qualquer curva com raio $r_{int} \leq r_3$ a densidade eletrônica se mantém praticamente constante. Para a curva obtida com r_4 observa-se que a densidade eletrônica começa a apresentar pequenas variações que são acentuadas para raios $r \geq r_4$ e, a partir desse raio, a densidade eletrônica apresenta uma forma triangular indicando uma concentração de carga na região que envolve os núcleos; esse comportamento se mantém para regiões com raios $r_{ext} \leq r_6$. A partir de $r_7 = 3,0u.a.$, considerada uma distância muito grande do centro da molécula, as densidades eletrônicas voltam a apresentar o mesmo comportamento de $r_{int} \leq r_2$, o que é compatível com os resultados obtidos por Banyard and Sanders [9, 10], usando orbitais naturais (fig. (4.7)).

Usando a base $N21$, o segundo gráfico da figura (4.5) mostra que, para raios $r_{int} \leq r_3$, a densidade eletrônica apresenta o mesmo comportamento descrito acima. Para as regiões representadas pelos raios r_4 e r_5 é verificado um "vale" entre os núcleos registrando-se uma diminuição da densidade eletrônica nesses pontos e uma maior concentração de carga próximo aos núcleos. Para o raio r_6 nota-se uma diminuição do vale, tendendo para o comportamento circular da curva.

Os resultados para a densidade eletrônica, obtidos a partir de funções CI, estão representados na figura (4.6). O primeiro gráfico com a base $STO-3G$ (a) mostra que, para os raios $r_{int} \leq r_3$ a densidade eletrônica tem uma forma triangular bem definida sendo que, a partir de r_4 fica mais acentuado um "vale" entre os núcleos com uma concentração maior de cargas próximo aos núcleos. O segundo gráfico (b) da figura, na base $N21$ mostra que, para r_1 a densidade eletrônica é praticamente constante (forma circular) e para todos os outros valores de r observa-se uma forma triangular, sendo a diminuição de densidade no ponto médio entre os núcleos mais acentuada do que a apresentada com funções obtidas pelo método Hartree-Fock. Esses resultados

são compatíveis com aqueles obtidos por Banyard and Sanders [9, 10] , figura (4.7).

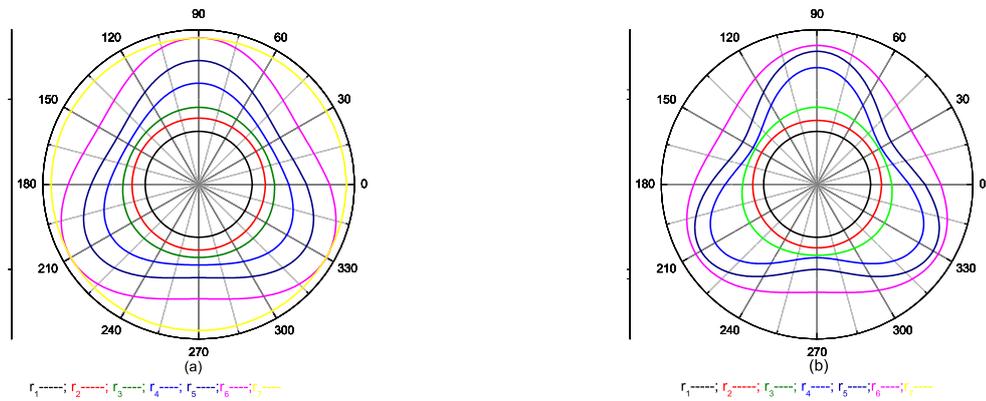


Figura 4.5: Comportamento da densidade eletrônica a um elétron no sistema H_3^+ usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método Hartree-Fock.

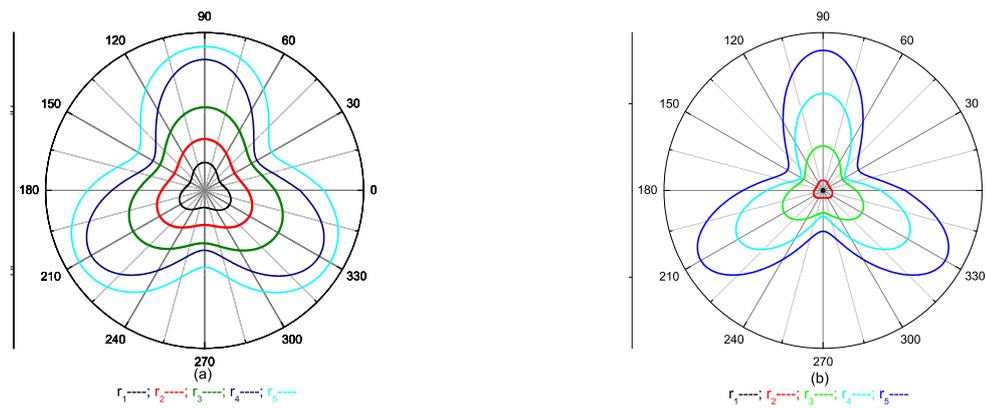


Figura 4.6: Comportamento da densidade eletrônica a um elétron no sistema H_3^+ usando as bases STO-3G(a) e N21-3G(b), e o método CI

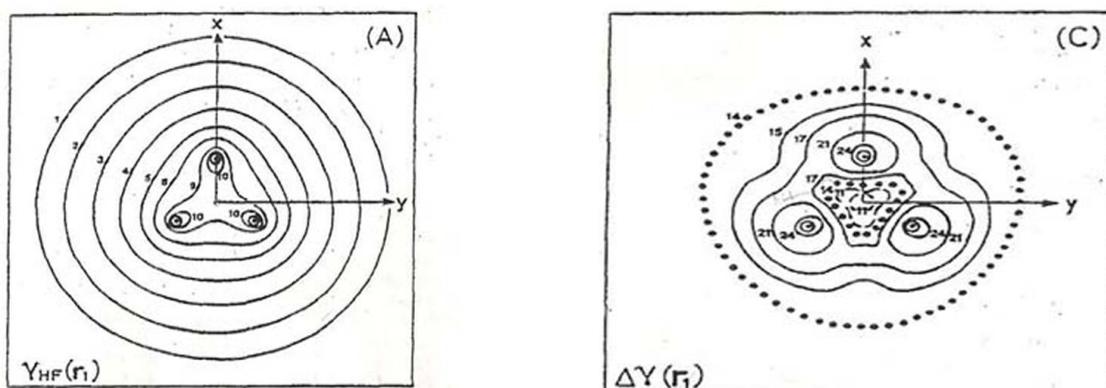


Figura 4.7: Comportamento da densidade eletrônica a um elétron no sistema H_3^+ , usando os métodos Hartree-Fock (a) e CI (b)

1

¹K.E. Banyard, J. Sanders, J. Chem.Phys.**101**(4) (1994)

4.2.3 Densidade Eletrônica a duas Partículas no Sistema H_3^+

A figura (4.8) mostra nossos resultados Hartree-Fock para a densidade eletrônica, com o elétron e_1 localizado no ponto p_1 . O primeiro gráfico (a), com a base $STO-3G$, apresenta o seguinte comportamento: para raios $r \leq r_2$ tem-se curvas circulares (densidade eletrônica constante) e, para $r \geq r_3$ a densidade eletrônica começa a mostrar uma tendência ao formato triangular. No segundo gráfico (b) é usada a base $N21$ e observa-se comportamento similar no geral sendo que, para $r = r_3$, o vale entre os núcleos é acentuado. A figura (4.9) apresenta nossos resultados CI para a densidade eletrônica com o elétron e_1 localizado no plano p_1 . No primeiro gráfico (a), com base $STO-3G$, nota-se que a curva da densidade eletrônica apresenta forma triangular a partir do raio r_2 e, em seguida, retorna ao comportamento anterior. Já no segundo gráfico (b), obtido com a base $N21$, a curva da densidade eletrônica traçada com um raio r_2 apresenta o vale característico entre os núcleos, resultante da diminuição de densidade naquela região e, para raios maiores, volta a ter a forma circular.

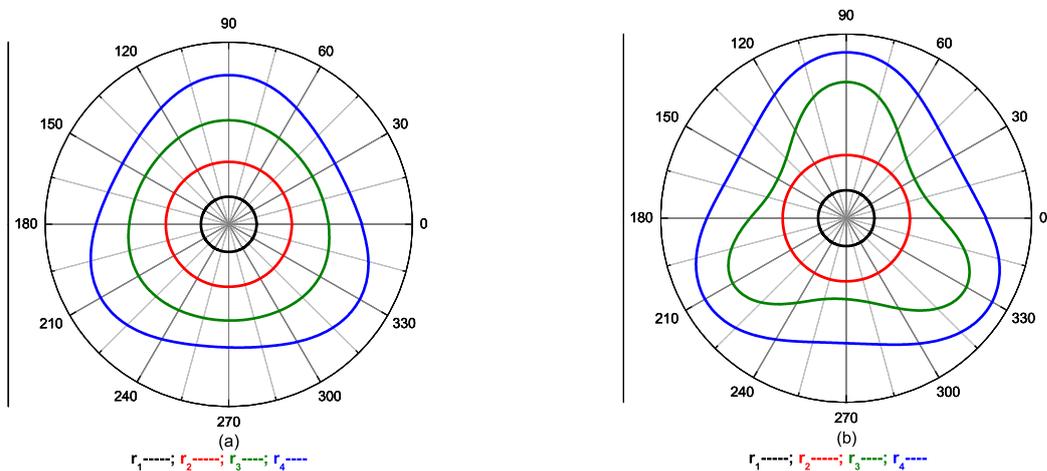


Figura 4.8: Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_3^+ fixando um elétron na origem, usando as bases STO-3G (a) e N21(b)-3G, e o método Hartree-Fock

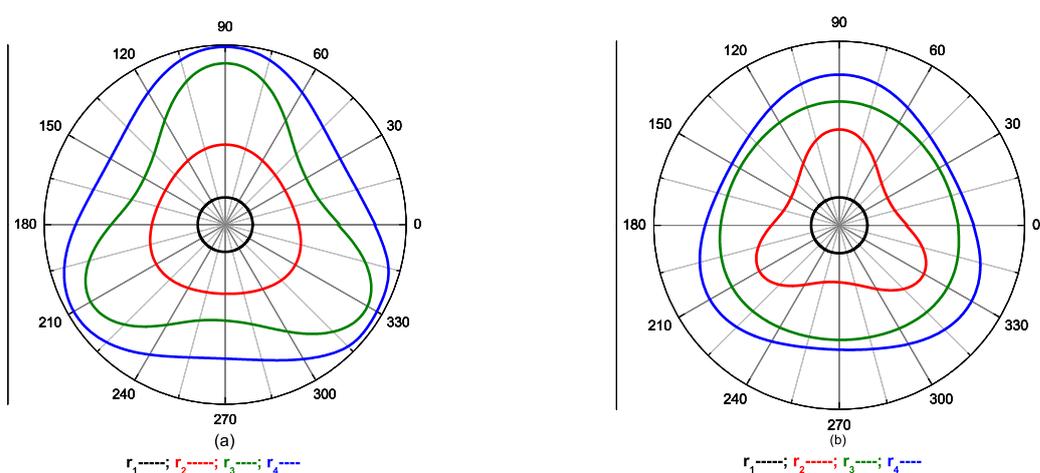


Figura 4.9: Comportamento da densidade eletrônica no sistema H_3^+ fixando um elétron na origem, usando as bases STO-3G(a) e N21(b)-3G, e o método CI

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho fizemos um estudo comparativo da densidade eletrônica de dois sistemas contendo dois elétrons: a molécula H_2 e o íon H_3^+ usando dois conjuntos de funções e dois métodos *ab initio*, Hartree-Fock e CI.

Em cada caso analisamos a densidade eletrônica em duas situações: em uma delas integramos essa densidade relativa a coordenada de um dos elétrons em todo o espaço e consideramos o comportamento da densidade eletrônica do outro elétron; na outra usamos a expressão conhecida como densidade troca-correlação, fixando um dos elétrons em algum ponto do plano.

Nossos resultados mostram que, em todos os casos estudados, para valores de r correspondentes à geometria de equilíbrio da molécula, o comportamento da densidade depende de forma mais drástica do tipo de função usada e do método empregado para valores de r correspondentes à geometria de equilíbrio da molécula.

Como perspectivas lembramos que, para dois elétrons de spin opostos, os orbitais de Kohn-Sham estão relacionados com a densidade eletrônica pela expressão [15]

$$\eta(r) = 2|\phi(r)|^2 \quad (5.1)$$

onde o orbital de Kohn-Sham $\phi(r)$ satisfaz a equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{efet}}(r)\right]\phi(r) = \varepsilon\phi(r), \quad (5.2)$$

o que resulta, com (5.1), em

$$v_{efet}(r) = \varepsilon + \frac{\nabla^2 \sqrt{\eta(r)}}{\sqrt{\eta(r)}}. \quad (5.3)$$

Esta relação indica que, se for conhecida a densidade $\eta(r)$ a partir de uma função de onda correlacionada, é possível calcular $v_{efet}(r) - \varepsilon$. Por outro lado,

$$v_{efet}(r) = v_{ext}(r) + v_x(r) + v_c(r) + v_{Hart}(r) \quad (5.4)$$

onde $v_x(r)$ e $v_c(r)$ são os potenciais de troca e de correlação, respectivamente. Como

$$v_x(r) = \frac{\delta E_x}{\delta \eta(r)}, \quad (5.5)$$

$$E_x(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\eta(r)\eta_x(r, r')}{|r - r'|} dr dr', \quad (5.6)$$

e

$$\eta_x(r, r') = -\frac{\eta(r')}{2}, \quad (5.7)$$

segue que

$$v_x = -\frac{1}{2}v_{Hart}, \quad (5.8)$$

onde v_{Hart} é o chamado potencial de Hartree.

Então, usando (5.3) e (5.4) temos

$$v_c(r) - \varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \sqrt{\eta(r)}}{\sqrt{\eta(r)}} - \frac{1}{2}v_{Hart} - v_{ext}(r), \quad (5.9)$$

ou seja, obtemos uma expressão para o potencial de correlação. Tendo essa expressão, uma possibilidade de continuar o trabalho é usar esse potencial para o estudo de sistemas de dois elétrons confinados com $v_{ext}(r)$ sendo um potencial de confinamento.

Outra possibilidade é o uso de bases mais eficientes e o estudo da densidade eletrônica por outras moléculas.

Apêndice A

A função densidade

O cálculo para a determinação do valor da densidade de carga em cada ponto foi feito de duas maneiras. Primeiramente consideramos a densidade de carga a uma partícula e em seguida introduzimos a chamada densidade troca-correlação. Na sequência desenvolvemos e apresentamos as expressões que usamos na dissertação.

A.1 Cálculo da Densidade de Carga Eletrônica para uma Partícula

Para determinar a influência da correlação eletrônica no cálculo da densidade de carga dos sistemas estudados baseando-nos em [9, 10, 16, 22] partimos da seguinte definição

$$\Delta\gamma(r_1) = \gamma_{CI}(r_1) - \gamma_{HF}(r_1). \quad (\text{A.1})$$

No caso da densidade a uma partícula teremos para o método CI (Interação de Configuração)

$$\gamma_{CI}(r_1) = \int \Gamma(r_1, r_2) d^3 r_2, \quad (\text{A.2})$$

onde

$$\Gamma(r_1, r_2) = \Psi^*(r_1, r_2)\Psi(r_1, r_2), \quad (\text{A.3})$$

sendo $\Psi(r_1, r_2)$ a função de onda definida para o CI que, para dois elétrons, é dada por:

$$\Psi(r_1, r_2) = C_o \psi_o(r_1, r_2) + \sum_{a,r} C_a^r \psi_a^r(r_1, r_2) + \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs}(r_1, r_2), \quad (\text{A.4})$$

e o seu complexo conjugado dado por:

$$\Psi^*(r_1, r_2) = C_o^* \psi_o^*(r_1, r_2) + \sum_{a,r} C_a^{*r} \psi_a^{*r}(r_1, r_2) + \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{*rs} \psi_{ab}^{*rs}(r_1, r_2), \quad (\text{A.5})$$

Logo, para $\Gamma(r_1, r_2)$ temos

$$\begin{aligned} \Psi^*(r_1, r_2) \Psi(r_1, r_2) &= C_o^* C_o \psi_o^*(r_1, r_2) \psi_o(r_1, r_2) + \sum_{a,r} C_o^* C_a^r \psi_o^*(r_1, r_2) \psi_a^r(r_1, r_2) \quad (\text{A.6}) \\ &+ \sum_{a,b,r,s} C_o^* C_{ab}^{rs} \psi_o^*(r_1, r_2) \psi_{ab}^{rs}(r_1, r_2) + \sum_{a,r} C_a^{*r} C_o \psi_a^{*r}(r_1, r_2) \psi_o(r_1, r_2) \\ &+ \sum_{a,r} C_a^{*r} C_a^r \psi_a^{*r}(r_1, r_2) \psi_a^r(r_1, r_2) + \sum_{a,b,r,s} C_a^{*r} C_{ab}^{rs} \psi_a^{*r}(r_1, r_2) \psi_{ab}^{rs}(r_1, r_2) \\ &+ \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{*rs} C_o \psi_{ab}^{*rs}(r_1, r_2) \psi_o(r_1, r_2) + \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{*rs} C_a^r \psi_{ab}^{*rs}(r_1, r_2) \psi_a^r(r_1, r_2) \\ &+ \sum_{a,b,r,s} C_{ab}^{*rs} C_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{*rs}(r_1, r_2) \psi_{ab}^{rs}(r_1, r_2) \end{aligned}$$

onde os determinantes $\psi_o, \psi_a^r, \psi_{ab}^{rs} \dots$ são definidos em termos de orbitais moleculares φ_1 , ou seja:

$$\psi = [(2n)!]^{\frac{1}{2}} \hat{A} \left[(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n} \right]. \quad (\text{A.7})$$

Levando em consideração a ortogonalidade das funções φ_i e fazendo a integração em relação às coordenadas de um dos elétrons, a expressão para o cálculo da densidade de carga $\Gamma(r_1, r_2)$ do método CI se resume a:

$$\begin{aligned} \gamma_{CI}(r_1) &= C_o^* C_o [\varphi_1^*(1) \varphi_1(1)] + \sum_r C_o^* C_a^r [\varphi_1^*(1) \varphi_r(1)] \quad (\text{A.8}) \\ &2 \sum_r C_a^{*r} C_a^r [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] + 2 \sum_r C_a^{*r} C_{ab}^{rr} [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] \\ &4 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_a^r [\varphi_r^*(1) \varphi_a(1)] + 2 \sum_s C_{ab}^{*ss} C_{ab}^{ss} [\varphi_s^*(1) \varphi_s(1)] \\ &2 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_{ab}^{rr} [\varphi_r^*(1) \varphi_r(1)] - 2 \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_{ab}^{rs} [\varphi_s^*(1) \varphi_r(1)] \end{aligned}$$

Para o método Hartree-Fock, onde o cálculo é efetuado usando um único determinante no estado fundamental, tem-se:

$$\Psi^*(r_1, r_2) = C_o^* \psi_o^*(r_1, r_2) \quad (\text{A.9})$$

e conseqüentemente a expressão para a densidade após a integração em uma das variáveis espaciais e nos spins é dada por:

$$\gamma_{HF}(r_1) = C_o^* C_o [\varphi_1^*(1) \varphi_1(1)], \quad (\text{A.10})$$

Em (A.8) e (A.10) os orbitais são dados por:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(r) C'_{\mu i}, \quad (\text{A.11})$$

com χ_{μ} os orbitais atômicos dados por uma expansão em gaussianas, e funções centradas em cada átomo dos sistemas (H_2 e H_3^+).

Os valores dos coeficientes de expressão (A.8) são obtidos do cálculo CI, e $C'_{\mu i}$ em (A.11) são obtidos do cálculo HF, através do programa computacional GAMESS.

Assim, a expressão geral para a diferença entre as densidades de carga a uma partícula do sistema, é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta\gamma(r_1) = & \sum_r C_o^* C_a^r [\varphi_1^*(1) \varphi_r(1)] + 2 \sum_r C_a^{*r} C_a^r [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] \quad (\text{A.12}) \\ & 2 \sum_{r,s} C_a^{*r} C_{ab}^{rr} [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] + 4 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_a^r [\varphi_r^*(1) \varphi_a(1)] \\ & 2 \sum_s C_{ab}^{*ss} C_{ab}^{ss} [\varphi_s^*(1) \varphi_s(1)] + 2 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_{ab}^{rr} [\varphi_r^*(1) \varphi_r(1)] \\ & - 2 \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_{ab}^{rs} [\varphi_s^*(1) \varphi_r(1)] \end{aligned}$$

A.2 Densidade Troca-Correlação

Definindo as densidades a uma partícula $\eta(r_1)$ e $\eta(r_2)$ por:

$$\eta(r_1) = 2 \int |\Psi(r_1, r_2)|^2 dr_2 \quad (\text{A.13})$$

e

$$\eta(r_2) = 2 \int |\Psi(r_1, r_2)|^2 dr_1 \quad (\text{A.14})$$

respectivamente, pode-se introduzir as densidades denominadas de densidade de Troca-Correlação por:

$$\eta_{xc} = \frac{2 |\Psi(r_1, r_2)|^2}{\eta(r_1)} - \eta(r_2) \quad (\text{A.15})$$

onde, nos casos estudados,

$$\begin{aligned} |\Psi(r_1, r_2)|^2 &= C_o^* C_o [\varphi_1^*(1) \varphi_1(1)] [\varphi_1^*(2) \varphi_1(2)] - \sum_r C_o^* C_a^r [\varphi_1^*(1) \varphi_a(1)] [\varphi_1^*(2) \varphi_r(2)] \\ &\quad - 2 \sum_r C_a^{*r} C_a^r \{ [\varphi_a^*(1) \varphi_a(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_r(2)] - [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_a(2)] \} \\ &\quad - 2 \sum_{r,s} C_a^{*r} C_{ab}^{rs} \{ [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_s(2)] - [\varphi_a^*(1) \varphi_s(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_s(2)] \} \\ &\quad - 2 \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_a^r \{ [\varphi_r^*(1) \varphi_a(1)] [\varphi_s^*(2) \varphi_r(2)] - [\varphi_a^*(1) \varphi_s(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_r(2)] \} \\ &\quad - \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_a^r \{ [\varphi_s^*(1) \varphi_a(1)] [\varphi_s^*(2) \varphi_r(2)] - [\varphi_r^*(1) \varphi_r(1)] [\varphi_s^*(2) \varphi_a(2)] \} \\ &\quad - \sum_{r,s} \{ C_{ab}^{*rs} C_a^r [\varphi_r^*(1) \varphi_a(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_r(2)] - C_{ab}^{*ss} C_a^s [\varphi_r^*(1) \varphi_r(1)] [\varphi_s^*(2) \varphi_a(2)] \} \\ &\quad - \sum_{r,s} \{ C_{ab}^{*rs} C_{ab}^{rs} [\varphi_r^*(1) \varphi_s(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_s(2)] - C_{ab}^{*rs} C_a^r [\varphi_s^*(1) \varphi_r(1)] [\varphi_s^*(2) \varphi_a(2)] \} \\ &\quad - 2 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_{ab}^{rr} [\varphi_r^*(1) \varphi_r(1)] [\varphi_r^*(2) \varphi_r(2)] \\ &\quad - 2 \sum_s C_{ab}^{*ss} C_{ab}^{ss} [\varphi_s^*(1) \varphi_s(1)] [\varphi_s^*(2) \varphi_s(2)] \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \eta(r_1) &= C_o^* C_o [\varphi_1^*(1) \varphi_1(1)] + \sum_{a,r} C_o^* C_a^r [\varphi_1^*(1) \varphi_r(1)] \\ &\quad - 2 \sum_r C_a^{*r} C_a^r [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] + 2 \sum_r C_a^{*r} C_{ab}^{rr} [\varphi_a^*(1) \varphi_r(1)] \\ &\quad - 4 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_a^r [\varphi_r^*(1) \varphi_a(1)] + 2 \sum_s C_{ab}^{*ss} C_{ab}^{ss} [\varphi_s^*(1) \varphi_s(1)] \\ &\quad - 2 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_{ab}^{rr} [\varphi_r^*(1) \varphi_r(1)] - 2 \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_{ab}^{rs} [\varphi_s^*(1) \varphi_r(1)] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned}
\eta(r_2) = & C_o^* C_o [\varphi_1^*(2) \varphi_1(2)] + \sum_{a,r} C_o^* C_a^r [\varphi_1^*(2) \varphi_r(2)] \\
& 2 \sum_r C_a^{*r} C_a^r [\varphi_a^*(2) \varphi_r(2)] + 2 \sum_{r,s} C_a^{*r} C_{ab}^{rs} [\varphi_r^*(2) \varphi_s(2)] \\
& 4 \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_a^r [\varphi_s^*(2) \varphi_r(2)] + 2 \sum_s C_{ab}^{*ss} C_{ab}^{ss} [\varphi_s^*(2) \varphi_s(2)] \\
& 2 \sum_r C_{ab}^{*rr} C_{ab}^{rr} [\varphi_r^*(2) \varphi_r(2)] - 2 \sum_{r,s} C_{ab}^{*rs} C_{ab}^{rs} [\varphi_s^*(2) \varphi_r(2)]
\end{aligned} \tag{A.18}$$

A.3 Bases

Apresentamos abaixo duas tabelas que trazem informações das funções que compõem as bases STO-3G e N21-3G.

Funções	<i>Expoentes</i>	<i>Coefficientes</i>
1s	3,4252509	0,154328967295
1s	0,6239137	0,535328142282
1s	0,1688554	0,444634542185

Tabela A.1: Base STO-3G

Funções	<i>Expoentes</i>	<i>Coefficientes</i>
1s	5,4471780	0,156284978695
1s	0,8245472	0,904690876670
2s	0,1831916	1,000000000000

Tabela A.2: Base N21-3G

Bibliografia

- [1] P. O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959)
- [2] C. S. Sarma, Phys. Rep. **C26**, 1 (1976)
- [3] S.Wilson "Electron Correlation in Molecules", Clarendon, Oxford (1984) **96**, 4536 (1992)
- [4] C. A. Coulson and A.H. Neilson, Proc. Roy. Soc. **85**, 647 (1965)
- [5] A. J. Thakkar, Phys. Rev. **A25**, 1820 (1982)
- [6] K. E. Banyard and R.J. Mobbs, J.Chem.Phys. **75**, 3433 (1981)
- [7] F. W.King and S.M.Rothstein, Phys.Rev. **A21**, 1376 (1980)
- [8] K. E. Banyard and C.E.Reed, J. Phys. **B14**, 411 (1981)
- [9] J. Sanders, K.E. Banyard, J. Chem. Phys. **96**, 4536 (1992)
- [10] K. E. Banyard, J. Sanders, J. Chem.Phys.**101**(4) (1994)
- [11] R. Moszynski and K. Szalewicz, J. Phys.**B20**, 4347 (1987)
- [12] R. E. Christofferson, J. Chem. Phys. **41**, 960 (1964)
- [13] R. E. Gailard, D. S. Gemmeill, G. Goldring, L. Levine, W. J. Pietsch, J. C. Poizat, A. Raikowki, J. Remillieux, Z. Vager and B. J. A. Zabransky, Phys. Rev. **A17**, 1797 (1978)

- [14] T. Oka, Phys. Rev. Lett. **45**, 531 (1980)
- [15] J David M Vianna, Adalberto Fazzio e Sylvio Canuto, "Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos" Editora Livraria da Física, São Paulo (2004)
- [16] R. McWeeny, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", 2^a ed., Academic Press, London (1989)
- [17] C. C. J Roothaan, Rev. Mod. Phys, **23** 69 (1951)
- [18] M. G. R. Martins, "Estudo do momento de Dipolo Elétrico Permanente de Molécula Usando Método de Interação de Configuração Multi-Referência", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física UFBA (1999)
- [19] A. Szabo and N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", Co. McGraw-Hill N. Y. (1996).
- [20] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Co. McGraw-Hill N. Y. (1960)
- [21] M. N. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jense, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, J. Comput. Chem. **14** 1347 (1993).
- [22] David C. Thompson and Ali Alavi, Phys. Rev.B **66**, 235118 (2002)
- [23] J. J. Thomson, London Edinburgh Dudlin Philos. Mag. **24**, 209 (1912)
- [24] J. T. Shy, L. W. Farley, W. E. Lamb, and W. H. Wing, Phys Rev. Lett. **45**, 535 (1980)