



UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAELA MORAES DE AQUINO

ESTUDO DE AGLOMERADOS METÁLICOS DE NIÓBIO

Boa Vista, RR

2017

RAFAELA MORAES DE AQUINO

ESTUDO DE AGLOMERADOS METÁLICOS DE NIÓBIO

Texto dissertativo apresentado como pré requisito para obtenção de título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima. Área de Concentração: Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Gustavo de Campos Batista.

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Néspoli Nassar Pansini.

Boa Vista, RR

2017

RAFAELA MORAES DE AQUINO

ESTUDO DE AGLOMERADOS METÁLICOS DE NIÓBIO

Texto dissertativo apresentado como pré requisito para obtenção de título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima. Área de Concentração: Física Atômica e Molecular. Apresentada em 04 de Maio de 2017 e avaliada pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Miguel Gustavo de Campos Batista
(Presidente) Universidade Federal de Roraima -
UFRR

Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias
(Membro) Universidade Federal de Roraima -
UFRR

Prof. Dr. Antônio Canal Neto
(Membro) Universidade Federal do Espírito
Santo - UFES

Boa Vista, RR

2017

A minha mãe,
Dona **Rejane Nascimento de Moraes**,
pelos múltiplos esforços de
incentivo, força e fé.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades;

A CAPES pelo apoio financeiro;

Não poderia deixar de agradecer, ao professor Miguel Campos pela paciência, orientação, momentos divertidos e principalmente por ter acreditado na realização deste trabalho;

Ao grupo de Física Atômica e Molecular do departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo, particularmente aos professores Antônio Canal Neto e Fernando N. N. Pansini pelo apoio no desenvolvimento de todo o trabalho;

À minha mãe Rejane Nascimento de Moraes, por todo o incentivo e apoio ao longo do curso;

Aos meus colegas Elen, Brisa, Patricia, e o Willian pelo companheirismo, e pela partilha dos bons e maus momentos;

À Marisol pela paciência e companheirismo em todos os momentos.

À todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

Nunca falho numa experiência, apenas descubro mil maneiras de fazê-la de forma diferente.

(Benjamin Franklin)

RESUMO

Estudamos os aglomerados metálicos de Nióbio, especificamente, Nb_4 , Nb_6 , Nb_8 e Nb_{10} . Encontramos geometrias estáveis através de vários conformeros possíveis, calculamos algumas propriedades dos aglomerados, onde incluímos a energia total, energia de ligação, *highest occupied molecular orbital* (HOMO), *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO), o potencial químico, a dureza, a maciez, e a eletrofilicidade. Usamos *density functional theory* (DFT) no processo de modelagem, e o software utilizado para implementar os cálculos foi o *general atomic and molecular electronic structure system* (GAMESS).

Palavras-Chaves: Aglomerado metálico, Nióbio, DFT.

ABSTRACT

We studied the metallic clusters of Niobium, specifically: Nb_4 ; Nb_6 ; Nb_8 and Nb_{10} . We find stable geometries through several possible conformers, and calculate some properties of the clusters. Namely: the total energy, binding energy, highest occupied molecular orbital, lowest unoccupied molecular orbital, chemical potential, hardness, softness, and the electrophilicity. The Density Functional Theory (DFT) is used in modelling process, and the software to implement the calculations was the general atomic and molecular electronic structure system (GAMESS).

Key-Words: Metallic Clusters, Niobium, DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama SCF para o caso RHF.	35
Figura 2 – Interdependência das variáveis básicas.	39
Figura 3 – Estrutura dos aglomerados metálicos de nióbio otimizadas.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distância de Ligação (r_{ij}) onde i e j são os números dos átomos, e a energia total (ET) dos aglomerados de nióbio otimizados da Figura (3).	54
Tabela 2 – Energia de ligação BE (eV por átomo), HOMO (eV), LUMO (eV), o potencial químico μ (eV), a dureza η (eV), a maciez S (eV^{-1}), e a eletrofilicidade ω (eV) das estruturas otimizadas dos aglomerados de Nióbio da Figura (3). Energia de ligação BE_{ref} , e a dureza η_{ref} das referências utilizadas na comparação dos dados.	56

LISTA DE SÍMBOLOS

Ψ	Função de Onda
α	Spin para cima
β	Spin para baixo
χ	Spin Orbital
\tilde{P}_i	Operador de Permutação
ϕ	Orbital Molecular
ϵ	Multiplicador de Lagrange
η	Dureza
μ	Potencial Químico
e^{iv}	Fator de Fase
\mathcal{J}	Operador de Coulomb
\mathcal{K}	Operador de Troca
\mathcal{F}	Operador Fock
ρ	Densidade
ω	Eletrofilicidade
v	Energia Potencial
A	Eletroafinidade
E	Energia
I	Potencial de Ionização
N	Número de Elétrons
H	Hamiltoniano
T	Energia Cinética
p_i	Número de Trocas
U	Matriz Unitária

U^\dagger Matriz Transposta Conjugada

S Maciez

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	MÉTODOS TEÓRICOS	16
2.1	INTRODUÇÃO	16
2.2	A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	16
2.3	DETERMINANTE DE SLATER	18
2.4	O PRINCÍPIO VARIACIONAL	22
2.5	O MÉTODO HARTREE-FOCK (HF)	23
2.6	TEOREMA DE KOOPMANS	28
2.7	AS EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN	29
2.7.1	Hartree-Fock restrito	29
2.7.2	A equação de Hartree-Fock-Roothaan	31
2.8	CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	36
3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	37
3.1	INTRODUÇÃO	37
3.2	O MODELO DE THOMAS-FERMI	37
3.3	TEOREMAS DE HOEMBERG E KOHN	38
3.4	COMO É FEITA A PROCURA DO ESTADO FUNDAMENTAL?	40
3.5	A APROXIMAÇÃO DE KOHN-SHAM	41
3.5.1	Sistema de referência não-interagente	42
3.5.2	As equações de Kohn-Sham	44
3.5.3	Significado da energia dos orbitais KS	47
3.6	ÍNDICES DE REATIVIDADE QUÍMICA	48
3.6.1	Potencial químico e a definição de eletronegatividade	49
3.6.2	Potencial químico e suas derivadas	49
4	RESULTADOS E CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Aglomerados de átomos e moléculas tem recebido uma considerável atenção, e estão sendo frequentemente estudados na literatura científica (CASTLEMAN, 2011; NHAT et al., 2011; PURU, 2013; JORGE et al., 2016), mostrando ser um ramo extenso e promissor. Levando em conta suas características, propriedades, e aplicações tecnológicas, muitos desses estudos observam como as propriedades de um certo aglomerado evoluem com o seu tamanho. Neste trabalho, em particular, vamos nos deter ao estudo de aglomerados metálicos (MARISCAL; OVIEDO; LEIVA, 2013), destacando o Nióbio (Nb), especificamente Nb_4 , Nb_6 , Nb_8 e Nb_{10} . Os aglomerados de Nb nos últimos anos, estão sendo objetos de contínuos estudos experimentais e teóricos (KUMAR; KAWAZOE, 2002; NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; WANG et al., 2011; NHAT; NGUYEN, 2012), em vários contextos, e com diferentes números de átomos que compõem os sistemas.

Começamos o estudo com a fundamentação teórica, buscando o método de modelagem para os cálculos de estrutura eletrônica. O primeiro método estudado foi o de Hartree-Fock (HF) (FOCK, 1930), já em 1951 Roothaan (ROOTHAAN, 1951) propôs expandir os orbitais moleculares em um conjunto de funções conhecidas, nomeada funções de base. Essa expansão tornou possível a solução das equações de Hartree-Fock para sistemas moleculares com um número elevado de elétrons. Contudo, o método HF detém algumas limitações, como: a perda da correlação eletrônica instantânea entre cada par de elétron; o uso de um único determinante de Slater; e o conjunto de base finito. Podemos obter energias precisas usando o método HF sem elevar muito o custo computacional, todavia não acontece o mesmo quando tratamos de energia de correlação. A energia de correlação é fornecida pela diferença entre a energia exata não-relativística e a energia usando a teoria de HF, essa energia, apesar de pequena, é de suma importância para a descrição de processos eletrônicos. Temos que levar em conta que uma função de onda que não descreva de forma correta essa energia, pode fornecer resultados incoerentes no cálculo das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. A maioria dos métodos tradicionais correlacionados utilizam a função de onda de HF como ponto de partida para seus cálculos. Alguns métodos pós-Hartree, como *Moller-Plesset* (MOLLER; PLESSET, 1934) e *coupled-cluster* (CIZEC, 1966; KÜMEL; LÜHRMANN; ZABOLITZKI, 1978), também possuem algumas limitações. Na prática, esses métodos são viáveis apenas para sistemas moleculares com o número de elétrons relativamente pequeno, e o tamanho do conjunto de base usado no cálculo pode ser uma barreira. Podemos obter a energia de correlação usando métodos pós-HF, no entanto essa energia apresentará uma baixa taxa de convergência em relação ao número de funções de base comparada ao método HF. Uma alternativa para os métodos pós-HF é a teoria do funcional da densidade (*density functional theory*-DFT) (KUTZELNIGG; MORGAN, 1992; JENSEN, 2007; ENGEL; DREIZLER, 2011).

O método que foi escolhido para esse trabalho é a teoria do funcional da densidade (DFT), é uma importante ferramenta para o estudo de estrutura eletrônica dos sistemas moleculares. A utilização da DFT nos leva a um custo computacional muito menor comparado com as usuais teorias pós-HF, e está implementada na maioria de pacotes computacionais. A DFT faz uso da densidade eletrônica como variável básica para a descrição de um sistema, e foi legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964), que difere dos métodos pós-HF que utilizam a função de onda aproximada como variável básica. Em 1965, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram teoricamente as equações que fornecem a energia exata do sistema. Contudo, os funcionais de troca e correlação, que supostamente são conhecidos nas equações de KS, não podem ser determinados de forma exata. Dessa maneira, a escolha do funcional a ser usado deve considerar as propriedades de interesse, para que exista praticidade os orbitais Kohn-Sham são escritos em termos de função de base, do mesmo modo que é escrito nos métodos HF e pós-HF. A função de base a ser escolhida tem que suprir duas características importantes, a primeira é permitir os cálculos de energia e das propriedades correlacionadas de forma analítica, a segunda é estar implementada de forma eficiente nos pacotes computacionais de estruturas eletrônicas. De acordo com esses pontos, evidenciamos o uso de funções do tipo Gaussianas. De forma resumida, a ideia chave para que aconteça uma boa descrição do sistema com base nos cálculos de DFT, é a importância da escolha do conjunto de base e do funcional de troca e correlação a ser usado.

Os objetivos deste trabalho são compostos pelos seguintes pontos: obter a estrutura geométrica dos aglomerados de Nb partindo de vários conformeros possíveis, calcular a energia de ligação, o potencial químico, a dureza, a maciez, e a eletrofilicidade dos aglomerados, estudar o comportamento do *gap* entre o *highest occupied molecular orbital* (HOMO) e o *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) relacionado ao tamanho do aglomerado.

A metodologia utilizada para alcançar os objetivos propostos neste trabalho é descrita da seguinte maneira: todos os cálculos de estrutura eletrônica serão realizados com o pacote computacional *GAMESS* (SCHMIDT et al., 1993), o conjunto de base utilizado será o *ADZP* de Jorge e colaboradores (BARROS et al., 2010), junto ao conjunto *ADZP* é utilizado o funcional da densidade *B3PW91* (PERDEW; WANG, 1992). Portanto, o nível de teoria adotado nos cálculos será *all-electron B3PW91/ADZP*.

O trabalho está estruturado da seguinte forma: O primeiro capítulo é composto pela introdução do tema abordado. No segundo capítulo, apresentaremos métodos *ab initio* e conceitos que foram utilizados para a compreensão do método que usamos para os cálculos de estrutura eletrônica, no terceiro capítulo apresentaremos o método DFT utilizado para calcular as propriedades do sistema molecular, e finalmente, no capítulo quatro apresentaremos os resultados e conclusões sobre as propriedades moleculares, obtidas para Nb_n onde $n = 2, 4, 6, 8, 10$.

2 MÉTODOS TEÓRICOS

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos métodos que não incluem quaisquer parâmetros empíricos ou semi-empíricos em suas equações. Esses métodos são denominados **métodos ab initio**, onde o principal objetivo é encontrar soluções da equação de Schrödinger de sistemas atômicos e moleculares, e assim determinar com maior precisão as propriedades físicas e químicas do sistema. Para a resolução de sistemas com muitos elétrons, necessitamos fazer uso de algumas aproximações, tais como: Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) e Hartre-Fock (ROOTHAAN, 1951; ROOTHAAN, 1960), que contribuíram para o estudo mais especializado da Química Quântica, que por sua vez, possibilitou a implementação de ferramentas computacionais para sistemas grandes e complexos.

2.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Começamos desconsiderando os efeitos relativísticos e supondo que os elétrons e núcleos sejam massas pontuais. Assim podemos escrever o hamiltoniano para um sistema molecular em unidades atômicas como:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

onde M é o número de núcleos atômicos, N o número de elétrons do sistema, Z_A e Z_B representam o número atômico, respectivamente, do núcleo A e B , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A . No hamiltoniano acima, cada termo representa:

- Operador de energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{NN} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2; \quad (2.2)$$

- Operador de energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T} = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2; \quad (2.3)$$

- Energia potencial entre os núcleos (repulsão colombiana núcleo-núcleo),

$$\hat{E}_{rep} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}; \quad (2.4)$$

- Energia potencial núcleo-elétron (atração colombiana entre núcleo e elétrons),

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}; \quad (2.5)$$

- Energia potencial entre os elétrons (repulsão colombiana elétron-elétron),

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.6)$$

Assim podemos escrever a Eq.(2.1) da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{V}_{NN} + \hat{T} + \hat{E}_{rep} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.7)$$

Por outro lado, vamos escrever a equação de Schrödinger para um sistema molecular

$$\hat{H}\psi(r_i; R_A) = E\psi(r_i; R_A), \quad (2.8)$$

onde r se refere às coordenadas eletrônicas e R às coordenadas nucleares.

De um modo geral a resolução da equação de Schrödinger dada pela Eq.(2.8) usando o hamiltoniano (2.1) não é simples, especialmente se tratando de potenciais que envolvem correlações eletrônicas. Uma das aproximações mais usadas é a de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), que consiste em dividir o hamiltoniano do sistema (2.7) em movimento eletrônico e movimento nuclear. O argumento utilizado para essa divisão é que os elétrons possuem massa muito menor e movimentam-se muito mais rápido que os núcleos, que por sua vez são mais pesados e lentos. Desta forma podemos considerar os núcleos fixos, enquanto a parte eletrônica é resolvida. Com esta aproximação podemos desconsiderar o primeiro termo da Eq.(2.1), já que neste caso a energia cinética referente aos núcleos pode ser desprezada. Consequentemente o terceiro termo da Eq.(2.1) pode ser considerado uma constante, dado que uma constante adicionada a um operador não altera sua autofunção. Podemos então rescrever a Eq.(2.8) da forma

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}, \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.10)$$

Portanto, a solução da equação de Schrödinger eletrônica (Ψ_{el}), a qual descreve o movimento dos elétrons, dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas, e também dependerá parametricamente das coordenadas nucleares

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(r_i; R_A). \quad (2.11)$$

Logo, a energia eletrônica (E_{el}) também possuirá dependência paramétrica das coordenadas nucleares, ou seja

$$E_{el} = E_{el}(R_A). \quad (2.12)$$

Para calcular a energia total na aproximação, usando núcleos fixos, devemos somar à energia eletrônica (E_{el}) o valor da constante de repulsão colombiana nuclear, logo

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (2.13)$$

Se a parte eletrônica estiver resolvida é possível resolver aproximadamente a parte do movimento nuclear, supondo que os elétrons são muito mais rápidos que os núcleos e ajustam seu estado instantaneamente à configuração nuclear. Desta forma, podemos trocar a parte eletrônica da Eq.(2.1) por um valor médio, calculado sobre a função de onda, que nada mais é que (E_{el}):

$$\hat{H}_{nu} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + E_{el}, \quad (2.14)$$

$$\hat{H}_{nu} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(R_A), \quad (2.15)$$

onde energia total (E_{tot}) funciona como uma energia potencial para o movimento nuclear. Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer os núcleos sofrem influência do campo médio gerado pelos elétrons, e a equação de Schrödinger para a parte nuclear pode ser escrita como

$$\hat{H}_{nu} \Psi_{nu}(R_A) = E \Psi_{nu}(R_A). \quad (2.16)$$

Na Eq.(2.16), E é a energia total molecular na aproximação de Born-Oppenheimer, pois o hamiltoniano Eq.(2.14) envolve os operadores de energia cinética e potencial nuclear, adicionado à energia eletrônica. Desta maneira, a função de onda total é dada por

$$\Psi(r_i; R_A) = \Psi_{el}(r_i; R_A) \Psi_{nu}(R_A), \quad (2.17)$$

onde observamos que a Eq.(2.17) é o produto direto entre as autofunções do hamiltoniano eletrônico e nuclear.

2.3 DETERMINANTE DE SLATER

Tendo em vista o princípio da indistinguibilidade para um sistema de férmions, na qual exige que a função de onda que descreva um sistema de N elétrons deva ser antissimétrica perante uma troca de coordenadas, vamos levar em conta os seguintes pontos:

- Usar o produto de funções de ondas espaciais de Hartree na descrição eletrônica (N elétrons);

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi(x_1)\chi(x_2)\dots\chi(x_N), \quad (2.18)$$

- Satisfazer o princípio da exclusão de Pauli, ou seja a função de onda total deve ser antissimétrica.

Analisando os pontos citados, em que o requisito de antissimetria leva imediatamente ao princípio de exclusão de Pauli, que nos diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo spin orbital, a função de onda pode ser reescrita como um determinante, nomeada determinante de Slater (SLATER, 1929).

A função de onda multieletrônica pode ser escrita como:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.19)$$

As funções χ' s no determinante de Slater são ortonormais e representam os spin-orbitais. O fator $1/\sqrt{N!}$ é uma constante de normalização para Ψ_0 . O determinante de Slater possui N elétrons ocupando N spins orbitais. Note que, trocar as coordenadas de 2 elétrons é equivalente a trocar 2 linhas do determinante, que implica em uma troca de sinal. Podemos dizer então que a função de onda de (2.19) é antissimétrica perante uma troca de coordenadas de dois elétrons. Caso tenhamos dois spin-orbitais moleculares iguais, ou seja, duas colunas do determinante iguais, automaticamente $\Psi_0 = 0$. O que está de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.

Podemos separar a dependência espacial da dependência do spin dos spin-orbitais:

$$\chi_a(x_1) = \phi(r_1)\alpha \quad \text{ou} \quad \chi_a(x_1) = \phi(r_1)\beta, \quad (2.20)$$

onde α é o spin para cima e β é o spin para baixo. ϕ são os orbitais moleculares e dependem exclusivamente das coordenadas espaciais.

Agora vamos escrever a função de onda Hartree-Fock de uma forma mais prática, usando as Eqs.(2.19) e (2.20):

$$\Psi_0 = \frac{1}{(N!)^{\frac{1}{2}}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \tilde{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1), \chi_2(\mathbf{x}_2), \dots, \chi_N(\mathbf{x}_N) \}, \quad (2.21)$$

onde \tilde{P}_i é o operador referente a i -ésima permutação dos índices de \mathbf{x} , e p_i é o número de trocas necessárias para obtermos a sequência natural. Usar a forma dada pela Eq.(2.21) ou usar o determinante de Slater dado pela Eq. (2.19) é indiferente, pois são formas equivalentes.

Supondo que os spin-orbitais sejam ortonormais, podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \left\langle \tilde{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \mid \tilde{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde $\chi_1(1) \equiv \chi_1(x_1)$. As integrais em $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ podem ser separadas e, a não ser que $\tilde{P}_i = \tilde{P}_j$, as integrais do tipo $\langle \chi_a(k) \mid \chi_b(k) \rangle$ são nulas para $a \neq b$. Isso devido a condições de ortonormalidade, ou seja:

$$\langle \chi_a \mid \chi_b \rangle = \int \chi_a^*(x_1) \chi_b(x_1) dx_1 = \delta_{ab}. \quad (2.23)$$

Deste modo, teremos apenas os termos com $i = j$, e conseqüentemente a Eq.(2.22) resulta

$$\langle \Psi_0 \mid \Psi_0 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_i} = 1. \quad (2.24)$$

Neste ponto vamos nos orientar para o cálculo do valor esperado do operador hamiltoniano. Primeiramente, consideraremos o hamiltoniano (2.10) dividido em duas partes:

$$H = O_1 + O_2, \quad (2.25)$$

onde o operador O_1 lida com operadores de 1 elétron, enquanto O_2 lida com operadores de 2 elétrons. Deste modo, temos:

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.26)$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \quad \text{e} \quad O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}.$$

Vamos tratar inicialmente do caso mais simples, pelo menos à principio, de um elétron. Temos então para o valor esperado dos operadores de um elétron:

$$\langle \Psi_0 \mid O_1 \mid \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 \mid h(x_1) + \dots + h(x_N) \mid \Psi_0 \rangle. \quad (2.27)$$

Como os elétrons são indistinguíveis, podemos escrever

$$\langle \Psi_0 \mid h(x_1) \mid \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 \mid h(x_2) \mid \Psi_0 \rangle = \dots = \langle \Psi_0 \mid h(N) \mid \Psi_0 \rangle, \quad (2.28)$$

onde esta relação pode ser estendida até o elétron posicionado em x_N . Conseqüentemente:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 \mid O_1 \mid \Psi_0 \rangle &= N \langle \Psi_0 \mid h(1) \mid \Psi_0 \rangle = N \times \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \left\langle \tilde{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \mid h(1) \mid \tilde{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Para que a Eq.(2.29) seja diferente de zero é necessário que as coordenadas dos elétrons 2, 3... N ocupem o mesmo spin-orbital nas permutações \tilde{P}_i e \tilde{P}_j , já que χ 's são ortonormais, e o operador $h(1)$ atua somente na coordenada(1). Portanto, o elétron(1) terá apenas um spin-orbital para ser ocupado. Dessa forma as permutações \tilde{P}_i e \tilde{P}_j deverão ser iguais, logo

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \times \left\langle \tilde{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | h(1) | \tilde{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \right\rangle. \quad (2.30)$$

Supondo que o elétron 1 esteja especificamente em $(\chi_a(1))$, existirão $(N-1)!$ maneiras dos elétrons 2, 3, 4, ... N se ordenarem nos $N-1$ spin-orbitais restantes e, levando em consideração que as integrais envolvendo os elétrons 2, 3, 4, ... N serão sempre iguais a 1, temos

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle. \quad (2.31)$$

Definindo a notação

$$\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle, \quad (2.32)$$

temos

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle. \quad (2.33)$$

Considerando agora o valor esperado do operador de dois elétrons, podemos escrever

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right| \Psi_0 \right\rangle. \quad (2.34)$$

O número de pares de elétrons na equação acima é de $N(N-1)/2$, e devido a sua indistinguibilidade, a equação fica da seguinte forma

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0 \right\rangle. \quad (2.35)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \times \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \left\langle \tilde{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Levando em conta que o operador $1/r_{12}$ só depende dos elétrons 1 e 2, os elétrons 3, 4, ... N devem ocupar o mesmo spin-orbital nas duas permutações. Se os elétrons 1 e 2 ocuparem, respectivamente, os orbitais a e b $\{a, b = 1, 2, \dots, N\}$ na permutação \tilde{P}_i , existe duas possibilidades para a permutação \tilde{P}_j , são elas:

- (1) $\tilde{P}_i = \tilde{P}_j$;
 (2) \tilde{P}_j diferente de \tilde{P}_i por uma permutação.

Como existe $(N-2)!$ maneiras diferentes de ordenar os elétrons 3, 4, ... N em $N-2$ spin-orbitais restantes, e como as integrais envolvendo as coordenadas desses elétrons são iguais a 1, podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle &= (N-2)! \frac{N(N-1)}{2} \times \frac{1}{N!} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \quad (2.37) \\ &\times \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2) \right\rangle. \end{aligned}$$

Definindo a notação

$$\langle ab|cd \rangle = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(1)\chi_d(2) \right\rangle, \quad (2.38)$$

podemos escrever

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle). \quad (2.39)$$

Rescrevendo a Eq. (2.39) obtemos:

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab||ab \rangle), \quad (2.40)$$

onde $\langle ab||ab \rangle = \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle$.

Portanto para obter o valor esperado do hamiltoniano (2.10) basta realizar a soma das equações (2.33) e (2.40), ou seja:

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (2.41)$$

2.4 O PRINCÍPIO VARIACIONAL

O princípio variacional (*Variational Principle*) tem como objetivo encontrar a função de onda do sistema, que seja a mais próxima da função de onda do estado fundamental Ψ_0 . O estado fundamental é aquele que fornece a menor energia desse sistema (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). Portanto, aplicando um operador \hat{O} a uma função de onda qualquer Ψ_{tnt} , com a condição que essa função de onda esteja normalizada, podemos obter o valor esperado dado pela seguinte expressão

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \cdots \int \Psi_{tnt}^* \hat{O} \Psi_{tnt} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N \equiv \langle \Psi_{tnt} | \hat{O} | \Psi_{tnt} \rangle. \quad (2.42)$$

O princípio variacional declara que a energia calculada através da Eq.(2.42), será um valor superior ao da verdadeira energia do estado fundamental, resumidamente:

$$\langle \Psi_{tnt} | \hat{H} | \Psi_{tnt} \rangle = E_{tnt} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.43)$$

A igualdade na (2.43) é válida se e somente se Ψ_{tnt} for idêntico a Ψ_0 .

Apenas para tornar a ideia mais clara, farei uma repetição do procedimento. Para encontrar a energia do estado fundamental e a função de onda, precisamos minimizar o funcional $E[\Psi]$, pesquisando através de todas as funções de onda aceitáveis de N elétrons.

A função de onda do estado fundamental, Ψ_0 , será então aquela que fornece o menor valor de energia, ou seja

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.44)$$

onde $\Psi \rightarrow N$ indica que Ψ é uma função de onda de N -elétrons. Vamos, pictoricamente, resumir o que temos

$$\{N, r_i, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0. \quad (2.45)$$

A energia do estado fundamental, depende de certo modo, do número de elétrons N e do potencial nuclear V_{ext} :

$$E_0 = E[N, V_{ext}]. \quad (2.46)$$

2.5 O MÉTODO HARTREE-FOCK (HF)

As propriedades de sistemas atômicos e moleculares podem ser determinadas a partir da solução da equação de Schrödinger. Esta é a principal tarefa a qual se dedica a Química Quântica. Como solução exata para esses sistemas são difíceis de serem obtidas exatamente, fazemos o uso de métodos aproximados. Um dos mais famosos métodos é denominado Hartree-Fock. O objetivo desse método é obter uma equação de autovalor para os spin-orbitais moleculares. Permitindo-me uma certa repetição, a essência do método Hartree Fock é combinar o princípio variacional com a função de onda total que descreve o sistema molecular escrita como determinante de Slater.

O princípio variacional declara que, dada uma função de onda, Ψ , que satisfaça as condições de contorno do problema estudado, o valor esperado do operador hamiltoniano é superior à energia exata do estado fundamental E_{ext} . Portanto

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_{ext}. \quad (2.47)$$

Se Ψ_{ext} for uma solução exata para o hamiltoniano H , teremos

$$\langle \Psi_{ext} | H | \Psi_{ext} \rangle = E_{ext}, \quad (2.48)$$

onde, naturalmente estamos considerando que as funções de onda estejam normalizadas.

Podemos declarar que a melhor função de onda é aquela que conduz a um mínimo valor esperado do operador hamiltoniano. Para encontrar essa função devemos minimizar o funcional na Eq.(2.41)

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle), \quad (2.49)$$

sob o vínculo de que os spin-orbitais moleculares permaneçam ortonormais,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (2.50)$$

Para resolver esse tipo de problema, podemos utilizar a técnica dos multiplicadores de Lagrange (REIF, 2009), que consiste em minimizar o seguinte funcional

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}), \quad (2.51)$$

onde os coeficientes ϵ_{ba} são multiplicadores de Lagrange. Impondo que $L[\chi]$ seja real, sendo que $E[\chi]$ é real, temos que o último termo de $L[\chi]$ também deve ser real. Uma vez que

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle^* = \langle \chi_b | \chi_a \rangle, \quad (2.52)$$

podemos escrever

$$\left\{ \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \langle \chi_a | \chi_b \rangle \right\}^* = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}^* \langle \chi_a | \chi_b \rangle^* = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}^* \langle \chi_b | \chi_a \rangle. \quad (2.53)$$

Trocando-se os índices do último somatório na Eq.(2.53) temos que

$$\epsilon_{ab}^* = \epsilon_{ba}. \quad (2.54)$$

Neste caso, os multiplicadores de Lagrange são os elementos de uma matriz hermitiana.

Vamos agora deduzir a equação de Hartree-Fock, na qual as soluções nos fornecem os spin-orbitais moleculares. Perturbando a Eq.(2.51) em primeira ordem, resulta:

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_{a=1}^N \{ \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle \} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \delta \chi_b \rangle \\ &- \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta \chi_a \rangle \} \\ &- \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \{ \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle \}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

onde desprezamos os termos de variação quadrática, e naturalmente, as de ordem superior. Utilizando a definição (2.38), e trocando os índices 1 e 2 da variável de integração, podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle &= \left\langle \chi_a(1) \delta \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle \\ &= \left\langle \delta \chi_b(1) \chi_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \\ &= \langle \delta \chi_b \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle, \end{aligned} \quad (2.56)$$

de forma que o segundo termo do duplo somatório da Eq.(2.55) pode ser escrito como

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \delta \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_b \chi_a | \chi_b \chi_a \rangle = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle, \quad (2.57)$$

na qual na última igualdade os índices a e b foram permutados. É possível mostrar que o primeiro e o segundo termo do duplo somatório da Eq.(2.55) são iguais. Podemos usar o mesmo raciocínio para mostrar que o terceiro termo é igual ao quarto, o quinto igual ao sexto, e o sétimo igual ao oitavo, de forma que

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_{a=1}^N \{ \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle \} \\ &+ \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_a \rangle \} \\ &- \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \{ \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle \}, \end{aligned} \quad (2.58)$$

onde h e $\frac{1}{r_{12}}$ são Hermitianos e $\epsilon_{ba}^* = \epsilon_{ab}$.

Agora definiremos os operadores de Coulomb, \mathcal{J}_b , e de troca, \mathcal{K}_b , através das expressões:

$$\mathcal{J}_b(1) \chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1); \quad (2.59)$$

$$\mathcal{K}_b(1) \chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1). \quad (2.60)$$

Assim podemos rescrever a Eq.(2.58):

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a(1) | \left\{ \left[h(1) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] | \chi_a(1) \rangle - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} | \chi_b(1) \rangle \right\} \\ &+ \text{complexo conjugado.} \end{aligned} \quad (2.61)$$

Para que L seja um mínimo devemos ter $\delta L = 0$. Como $\delta \chi_a$ é arbitrário, isto é equivalente a fazer

$$\left\{ h(1) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right\} \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \chi_b(1). \quad (2.62)$$

Definindo o operador de Fock como:

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)], \quad (2.63)$$

podemos escrever:

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}\chi_b(1). \quad (2.64)$$

A equação acima ainda pode ser simplificada utilizando-se o conceito de transformação unitária.

Considere um novo conjunto de spin-orbitais da forma

$$\chi'_a = \sum_{c=1}^N \chi_c U_{ca}, \quad (2.65)$$

onde U_{ca} é um elemento da matriz unitária \mathbf{U} , ou seja, que satisfaça a relação

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = 1, \quad (2.66)$$

onde \mathbf{U}^\dagger é a transposta conjugada de \mathbf{U} .

A função de onda (2.19) pode ser escrita como

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}), \quad (2.67)$$

onde \mathbf{A} é a matriz que contém os spin-orbitais. Podemos ver que a matriz (\mathbf{A}') , que contém os spin-orbitais χ'_a , pode ser relacionada com a matriz \mathbf{A} da seguinte forma

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} \mathbf{U}, \quad (2.68)$$

de forma que

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{A}) \cdot \det(\mathbf{U}). \quad (2.69)$$

Podemos mostrar que $\det(\mathbf{U})$ pode ser escrito como $e^{i\nu}$, onde $i = \sqrt{-1}$, assim a nova função de onda Hartree-Fock assume a forma:

$$\tilde{\Psi}_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}'), \quad (2.70)$$

que difere de Ψ_0 apenas por fator de fase $e^{i\nu}$. Contudo, os observáveis de interesse só dependem de $|\Psi_0|^2$, logo as funções de ondas (2.67) e (2.70) são equivalentes.

Usando as definições (2.59) e (2.60) e o fato de que

$$\sum_{a=1}^N U_{ca}^* U_{da} = \sum_{a=1}^N U_{da} (U^\dagger)_{ac} = (\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger)_{dc} = \delta_{dc},$$

podemos mostrar que o operador Fock é invariante sob uma transformação unitária, ou seja

$$\mathcal{F}(1) = \mathcal{F}'(1). \quad (2.71)$$

Usando a Eq.(2.64) temos que $\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \epsilon_{ca}$, então:

$$\begin{aligned} \epsilon'_{ab} &= \langle \chi'_a(1) | \mathcal{F}(1) | \chi'_b(1) \rangle \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N U_{ca}^* U_{db} \langle \chi_c(1) | \mathcal{F}(1) | \chi_d(1) \rangle \\ &= \sum_{c=1}^N \sum_{d=1}^N (U^\dagger)_{ac} \epsilon_{cd} U_{db}, \end{aligned} \quad (2.72)$$

que pode ser escrita na forma matricial

$$\epsilon' = \mathbf{U}^\dagger \epsilon \mathbf{U}. \quad (2.73)$$

Como ϵ é uma matriz hermitiana, é possível encontrar uma transformação unitária de forma que a matriz ϵ' seja diagonal. Assim seus elementos podem ser escritos da seguinte forma

$$\epsilon'_{ab} = \epsilon'_a \delta_{ab}. \quad (2.74)$$

Logo, a Eq.(2.64) pode ser reescrita:

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}_1) \chi'_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon'_a \delta_{ab} \chi'_b(1) = \epsilon'_a \chi'_a(1), \quad (2.75)$$

que suprimindo as linhas da matriz, assume a forma:

$$\mathcal{F}(1) \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1). \quad (2.76)$$

A Eq.(2.76) é conhecida como a equação canônica de Hartree-Fock. Os spin-orbitais obtidos como solução desta equação são chamados spin-orbitais canônicos.

Podemos obter uma expressão para as energias orbitais realizando a substituição da expressão de Fock dada pela Eq.(2.63) na equação acima, multiplicando à esquerda por $\chi_a^*(1)$ e integrando. Fazendo assim, obtemos

$$\epsilon_a = \left\langle \chi_a(1) \left| h(1) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right| \chi_a(1) \right\rangle. \quad (2.77)$$

Usando as definições dos operadores de Coulomb e troca, temos

$$\begin{aligned} \epsilon_a &= \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \\ &+ \sum_{b=1}^N \left\{ \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle - \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \right\}, \end{aligned} \quad (2.78)$$

ou seja :

$$\epsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (2.79)$$

Usando a Eq. (2.41) podemos mostrar que

$$E = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle. \quad (2.80)$$

Observa-se que a energia eletrônica total não é igual à soma das energias orbitais. As energias orbitais são autovalores do operador Fock que inclui a energia de repulsão entre um dado elétron e todos os demais. Assim sendo, somar as energias orbitais resulta em contar a energia de repulsão elétron-elétron total duas vezes.

2.6 TEOREMA DE KOOPMANS

Vamos considerar a energia de dois sistemas: o primeiro com N elétrons, enquanto que o segundo sistema possui um elétron removido do spin orbital χ_k . Vamos supor também que os spin orbitais moleculares são iguais para os dois sistemas (Eq.(2.41)). Assim, podemos escrever a energia desses sistemas como:

$$E^N = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle, \quad (2.81)$$

$$E^{N-1} = \sum_{a=1}^{N-1} \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b=1}^{N-1} \langle ab||ab \rangle, \quad (2.82)$$

onde a e b são diferentes de k .

O potencial de ionização é fornecido pela diferença entre as Eqs. (2.82) e (2.81)

$$\begin{aligned} I &= E^{N-1} - E^N \\ &= -\langle a|h|a \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \langle ab||ab \rangle + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle \\ &= -\langle a|h|a \rangle - \sum_{a=1}^N \langle ab||ab \rangle \end{aligned} \quad (2.83)$$

Comparando a Eq.(2.83) com a Eq.(2.79), observamos que o potencial de ionização para remover um elétron de χ_k é apenas o negativo da energia orbital $-\epsilon_k$

$$I = E^{N-1} - E^N = -\epsilon_k. \quad (2.84)$$

Portanto, a energia necessária para a remoção de um elétron de spin orbital k , ou seja, a energia de ionização pode ser aproximada pela energia orbital relacionada com a remoção de um elétron. Esse resultado é conhecido como teorema de Koopmans (KOOPMANS, 1934).

2.7 AS EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

2.7.1 Hartree-Fock restrito

Nesta seção vamos reescrever a equação de Hartree-Fock de modo que os spin-orbitais moleculares dependam somente da parte espacial. Em outras palavras, vamos impor aos spins e orbitais a condição de que cada orbital molecular esteja ocupados por dois elétrons, um com α e outro β , este método é chamado de Hartree-Fock Restrito (*Restricted Hartree-Fock*, RHF) (ROOTHAAN, 1951), e é usado para sistemas de camadas fechadas. Nesse caso os spin-orbitais podem ser escritos como $\chi_1 = \phi_1\alpha$, $\chi_2 = \phi_1\beta$, $\chi_3 = \phi_2\alpha$, $\chi_4 = \phi_2\beta$ e assim por diante.

Usando a definição do operador Fock dada pela Eq.(2.63), a equação de Hartree-Fock pode ser escrita como:

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_b \left\{ \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) - \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1) \right\} = \epsilon_a \chi_a(1). \quad (2.85)$$

Supondo que $\chi_a = \phi_p\alpha$, (observando que obteríamos o mesmo resultado se fizéssemos $\chi_a = \phi_p\beta$) temos:

$$\begin{aligned} h(1)\phi_p\alpha(1) &+ \sum_q^{N/2} \left\{ \left\langle \phi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_p(1)\alpha(1) \right. \\ &- \left. \left\langle \phi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_q(1)\alpha(1) \right\} \\ &+ \sum_q^{N/2} \left\{ \left\langle \phi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2)\beta(2) \right\rangle \phi_p(1)\alpha(1) \right. \\ &- \left. \left\langle \phi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_q(1)\beta(1) \right\} = \epsilon_p \phi(1)\alpha(1), \end{aligned} \quad (2.86)$$

onde no primeiro somatório fizemos $\chi_b = \phi_q\alpha$, e no segundo $\chi_b = \phi_q\beta$. Usaremos a notação $\chi(1) \equiv \chi_1(\mathbf{x}_1)$ e $\phi(1) \equiv \phi(\mathbf{r}_1)$.

Multiplicando a equação acima por $\alpha(1)^*$, e integrando na coordenada de spin, podemos escrever:

$$h(1)\phi_p(1) + \sum_q^{N/2} \left\{ 2 \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \right\rangle \phi_p(1) - \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2) \right\rangle \phi_q(1) \right\} = \epsilon_p \phi_p(1), \quad (2.87)$$

onde foi usado o fato de que as funções de spin são ortonormais, $\langle \alpha|\alpha \rangle = \langle \beta|\beta \rangle = 1$ e $\langle \alpha|\beta \rangle = \langle \beta|\alpha \rangle = 0$.

Podemos escrever a equação Hartree-Fock espacial para camadas fechadas do seguinte modo

$$f(1)\phi_p(1) = \epsilon_p \phi_p(1). \quad (2.88)$$

Para isso, escrevemos os operadores de Coulomb e de troca para camadas fechadas através das seguintes expressões:

$$\mathcal{J}_q(1)\phi_p(1) = \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \right\rangle \phi_p(1); \quad (2.89)$$

$$\mathcal{K}_q(1)\phi_p(1) = \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2) \right\rangle \phi_q(1), \quad (2.90)$$

e o operador de Fock espacial para camadas fechadas como

$$f(1) = h(1) + \sum_q^{N/2} [2\mathcal{J}_q(1) - \mathcal{K}_q(1)]. \quad (2.91)$$

Para encontrar o valor da energia eletrônica em função apenas das coordenadas espaciais, voltaremos a Eq.(2.41). Substituindo os spin orbitais $|\chi_a(1)\rangle$ na Eq.(2.41), o primeiro termo assume a forma:

$$\sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle = \sum_{i=1}^{N/2} \langle \phi_i(1)\alpha(1) | h(1) | \phi_i(1)\alpha(1) \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} \langle \phi_j(1)\beta(1) | h(1) | \phi_j(1)\beta(1) \rangle. \quad (2.92)$$

Observando que as funções α e β são ortonormais

$$\sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle \phi_p(1) | h(1) | \phi_p(1) \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle p | h | p \rangle \equiv 2 \sum_{p=1}^N h_{pp}. \quad (2.93)$$

Usando argumentos similares, temos que:

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle = 4 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle pq \left| \frac{1}{r_{12}} \right| pq \right\rangle \equiv 4 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \mathcal{J}_{pq}, \quad (2.94)$$

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle pq \left| \frac{1}{r_{12}} \right| pq \right\rangle \equiv 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \mathcal{K}_{pq}. \quad (2.95)$$

A partir das equações (2.93), (2.94), (2.95) e (2.41) obtemos que a energia eletrônica para camada fechada podem ser escrita como:

$$E = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle p | h | p \rangle + \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} (2\langle pq | pq \rangle - \langle pq | qp \rangle) \quad (2.96)$$

ou,

$$E = 2 \sum_{p=1}^{N/2} h_{pp} + \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} (2\mathcal{J}_{pq} - \mathcal{K}_{pq}). \quad (2.97)$$

Por sua vez, considerando a Eq.(2.40), obtemos para a energia do orbital:

$$\epsilon_p = \langle p | h | p \rangle + \sum_q^{N/2} 2(\langle pq | pq \rangle - \langle pq | qp \rangle) \quad (2.98)$$

ou,

$$\epsilon_p = h_{pp} + \sum_q^{N/2} (2\mathcal{J}_{pq} - \mathcal{K}_{pq}). \quad (2.99)$$

Onde naturalmente, o processo usado é similar ao que usamos para obtenção da Eq.(2.97).

2.7.2 A equação de Hartree-Fock-Roothaan

A ideia da expansão dos orbitais em termos de um conjunto de funções de base conhecidas $\{g_\nu(\mathbf{r})\}$ viabilizou escrever a equação de Hartree-Fock, que é um conjunto de equações diferenciais, em uma forma matricial. Dessa forma os orbitais moleculares podem ser escritos como

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.100)$$

onde κ é o número de funções do conjunto, g_ν é as funções de base, e os $C'_{\nu p}$ são coeficientes a serem determinados. Esta abordagem é que conhecemos por método Hartree-Fock-Roothaan.

Substituindo a expansão (2.100) na equação de Hartree-Fock (2.88), temos

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.101)$$

Multiplicando a Eq.(2.101) por $g_\mu^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando, temos

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu p} \langle g_\mu(1) | f(1) | g_\nu(1) \rangle = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu p} \langle g_\mu(1) | g_\nu(1) \rangle, \quad (2.102)$$

onde $g_\nu(1) \equiv g_\nu(\mathbf{r}_1)$.

Definindo os elementos da matriz de superposição como

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | g_\nu(1) \rangle, \quad (2.103)$$

e da matriz de Fock como

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | f(1) | g_\nu(1) \rangle, \quad (2.104)$$

podemos escrever

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^{\kappa} S_{\mu\nu} C_{\nu p}. \quad (2.105)$$

Assim a equação matricial conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan pode ser escrita na forma

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.106)$$

onde ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais: $\epsilon_{pq} = \epsilon_p \delta_{pq}$.

Usando a definição do operador Fock (2.91), podemos escrever

$$f(1)g_\nu(1) = h(1)g_\nu(1) + \sum_{q=1}^{N/2} 2 \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \right\rangle g_\nu(1) \quad (2.107)$$

$$- \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\nu \right\rangle \phi_q(1).$$

Multiplicando por g_μ^* e integrando, temos

$$\langle g_\mu(1) | f(1) | g_\nu(1) \rangle = \langle g_\mu(1) | h(1) | g_\nu(1) \rangle + \sum_{q=1}^{N/2} 2 \left\langle g_\mu(1) \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\nu \phi_q(2) \right\rangle \quad (2.108)$$

$$- \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle g_\mu(1) \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(1) g_\nu(2) \right\rangle.$$

Substituindo $\phi_q(\mathbf{r})$ através da expansão (2.100), temos

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | h(1) | g_\nu(1) \rangle + 2 \sum_q^{N/2} \sum_\lambda^\kappa \sum_\sigma^\kappa C_{\lambda q}^* C_{\sigma q} \left\langle g_\mu(1) g_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\nu(1) g_\sigma(2) \right\rangle \quad (2.109)$$

$$- \sum_q^{N/2} \sum_\lambda^\kappa \sum_\sigma^\kappa C_{\lambda q}^* C_{\sigma q} \left\langle g_\mu(1) g_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\sigma(1) g_\nu(2) \right\rangle.$$

Definindo os elementos da matriz Hamiltoniana de caroço como

$$H_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | h(1) | g_\nu(1) \rangle, \quad (2.110)$$

e os elementos da matriz densidade como

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_q^{N/2} C_{\sigma q} C_{\lambda q}^*, \quad (2.111)$$

podemos escrever

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (2.112)$$

onde

$$G_{\mu\nu} = \sum_\lambda^\kappa \sum_\sigma^\kappa P_{\sigma\lambda} \left[\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right] \quad (2.113)$$

é a parte da matriz Fock que envolve as integrais de dois elétrons.

Temos que levar em conta duas observações feitas a respeito da equação de Hartree-Fock-Roothaan:

- **F** depende de **C**, na qual esta equação matricial deve ser solucionada de forma auto consistente;

- As funções de base na maioria das vezes não são ortogonais, sendo assim, a matriz \mathbf{S} não é diagonal.

Podemos contornar esses problemas realizando uma transformação linear sobre o conjunto de funções de base. A ideia é expandir os orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções de base $\{g'(\mathbf{r})\}$ tal que

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C'_{\nu p} g'_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.114)$$

onde as funções $g'_{\nu}(\mathbf{r})$ são combinações lineares das funções sem linhas, ou seja

$$g'_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma}^{\kappa} X_{\sigma\nu} g_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.115)$$

Substituindo a Eq.(2.115) na Eq.(2.114), temos

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu}^{\kappa} \sum_{\sigma}^{\kappa} X_{\sigma\nu} C'_{\nu p} g_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.116)$$

Comparando a equação acima com a expansão original (2.100) é fácil encontrar a seguinte relação matricial

$$C_{\sigma p} = \sum_{\nu}^{\kappa} X_{\sigma\nu} C'_{\nu p} \quad (2.117)$$

ou

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}' \quad (2.118)$$

Substituindo o resultado acima na Eq.(2.106) e multiplicando pela esquerda pela transposta conjugada de $\mathbf{X}(\mathbf{X}^{\dagger})$, temos que

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon \quad (2.119)$$

com a matriz de Fock transformada:

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{X}, \quad (2.120)$$

e

$$\mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (2.121)$$

Nesta última relação $\mathbf{1}$ é a matriz unitária.

A Eq.(2.119) também deve ser resolvida de forma auto consistente, pelo fato de \mathbf{F}' depender de \mathbf{C}' .

Agora vamos mostrar como a energia eletrônica (2.99) pode ser reescrita em termos das matrizes \mathbf{H} , \mathbf{F} e \mathbf{P} . Começamos escrevendo o termo do caroço como

$$2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle p|h|p \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{\nu}^{\kappa} \sum_{\mu}^{\kappa} C_{\nu p}^* C_{\mu p} \langle g_{\nu}(1)|h(1)|g_{\mu}(1) \rangle = \sum_{\nu}^{\kappa} \sum_{\mu}^{\kappa} P_{\mu\nu} H_{\nu\mu}. \quad (2.122)$$

O termo de Coulomb é dado por

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} 2\langle pq|pq\rangle &= 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \sum_{\nu}^{\kappa} \sum_{\lambda}^{\kappa} \sum_{\mu}^{\kappa} \sum_{\sigma}^{\kappa} C_{\nu p}^* C_{\lambda p}^* C_{\mu p} C_{\sigma p} \left\langle \left\langle g_{\nu}(1)g_{\lambda}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_{\mu}(1)g_{\sigma}(2) \right\rangle \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\kappa} \sum_{\nu}^{\kappa} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda}^{\kappa} \sum_{\sigma}^{\kappa} P_{\sigma\lambda} \langle \nu\lambda|\mu\sigma\rangle. \end{aligned} \quad (2.123)$$

Enquanto o termo de troca é dado por

$$\sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \langle pq|qp\rangle = \frac{1}{4} \sum_{\mu}^{\kappa} \sum_{\nu}^{\kappa} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda}^{\kappa} \sum_{\sigma}^{\kappa} P_{\sigma\lambda} \langle \nu\lambda|\sigma\mu\rangle,$$

onde termo que envolve integrais de dois elétrons em (2.99) pode ser escrita como

$$\sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \{2\langle pq|pq\rangle - \langle pq|qp\rangle\} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\kappa} \sum_{\nu}^{\kappa} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda}^{\kappa} \sum_{\sigma}^{\kappa} P_{\sigma\lambda} \left(\langle \nu\lambda|\mu\sigma\rangle - \frac{1}{2} \langle \nu\lambda|\sigma\mu\rangle \right). \quad (2.124)$$

Se observarmos o segundo duplo somatório da equação acima, podemos notar que é o mesmo escrito na Eq.(2.113), de forma que

$$\sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \{2\langle pq|pq\rangle - \langle pq|qp\rangle\} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\kappa} \sum_{\nu}^{\kappa} P_{\mu\nu} G_{\nu\mu}. \quad (2.125)$$

Portanto a energia é dada por

$$E = \sum_{\mu}^{\kappa} \sum_{\nu}^{\kappa} P_{\mu\nu} \left(H_{\nu\mu} + \frac{1}{2} G_{\nu\mu} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\kappa} \sum_{\nu}^{\kappa} P_{\mu\nu} (H_{\nu\mu} + F_{\mu\nu}), \quad (2.126)$$

ou de uma forma matricial

$$E = \frac{1}{2} \text{tr}[\mathbf{P}(\mathbf{H} + \mathbf{F})]. \quad (2.127)$$

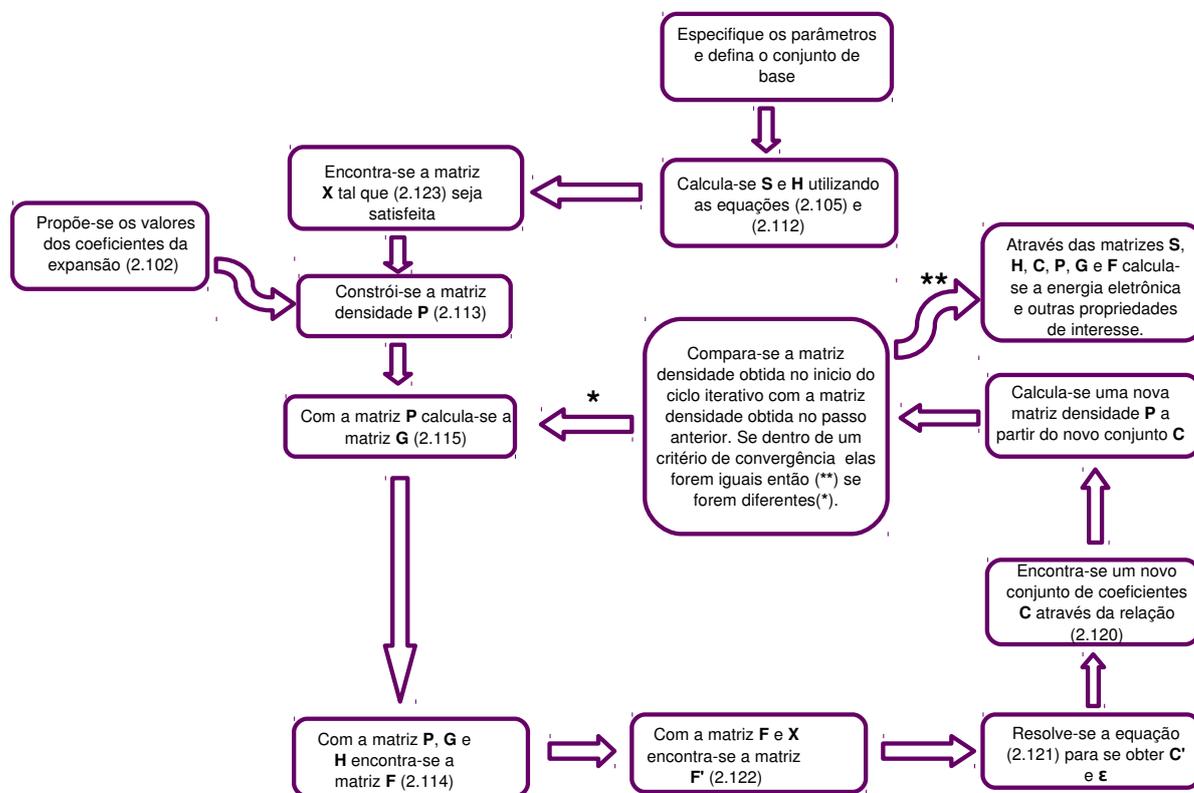
De forma resumida podemos escrever o procedimento auto consistente do método Hatree-Fock através dos seguintes passos:

- (1) Começamos especificando os parâmetros necessários para definir a molécula: as posições e números atômicos dos núcleos e o número de elétrons;
- (2) Escolhemos o conjunto de funções de base;
- (3) A partir das funções de base calculamos as matrizes \mathbf{S} e \mathbf{H} e as integrais de quatro índices $\langle \mu\nu|\sigma\lambda\rangle$;
- (4) Obtém-se a matriz \mathbf{X} que diagonaliza a matriz \mathbf{S} ;
- (5) Propõe-se uma matriz densidade \mathbf{P} que servirá como o ponto de partida;

- (6) Usando a matriz \mathbf{P} e as integrais de quatro índices calculamos a matriz \mathbf{G} ;
- (7) Com as matrizes \mathbf{H} e \mathbf{G} obtém-se a matriz de Fock \mathbf{F} ;
- (8) Utilizando a matriz \mathbf{X} obtém-se a matriz de Fock transformada, \mathbf{F}' ;
- (9) Agora resolvemos a equação matricial de Hartree-Fock-Roothaan para se obter \mathbf{C}' e ϵ ;
- (10) Calcula-se \mathbf{C} a partir de \mathbf{C}' e \mathbf{X} ;
- (11) Calcula-se novamente a matriz \mathbf{P} a partir de \mathbf{C} ;
- (12) Verifica-se se o procedimento convergiu, se o procedimento não estiver convergido volta-se ao passo 6;
- (13) Se o procedimento estiver convergido pode-se usar as integrais de 2 elétrons e as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{H} , \mathbf{C} , \mathbf{P} , \mathbf{G} e \mathbf{F} para calcular a energia eletrônica e outras propriedades de interesse.

Sucintamente, expressando o que dizemos acima podemos construir o fluxograma abaixo:

Figura 1 – Diagrama SCF para o caso RHF.



Fonte: Adaptado de Pansini (2013)

2.8 CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

Bastante antiga é a dificuldade de integrar-se a equação de Schrödinger de modo analítico, ou melhor dizendo, exato. Deste modo, é fundamental lançar mão de métodos aproximados quando tratamos de sistemas mais complexos. Todos os tipos de Hartree-Fock (RHF, ROHF e UHF) são métodos aproximados, conseqüentemente, possuem determinadas limitações. De modo resumido, o uso de um único determinante de Slater e a escolha da base são os elementos importantes para as limitações dos métodos que mencionamos acima. Em particular, a interação eletrônica é uma das parcelas que é afetada diretamente por essas limitações. Pois então, cada elétron estará sujeito a um potencial auto-consistente que representa a interação média do conjunto. Assim, a definição de energia de correlação é dada por:

$$E_{\text{correlação}} = E_{HF} - E_{\text{exata}}, \quad (2.128)$$

o qual nos indica a diferença entre a energia de Hartree-Fock e a energia exata não relativística. Sistemas atômicos e moleculares podem apresentar certas diferenças da realidade devido a descrição incoerente da energia de correlação.

3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

3.1 INTRODUÇÃO

Os métodos discutidos até este ponto, tratam as propriedades de sistemas com muitos elétrons usando uma função de onda Ψ como instrumento fundamental. Nesses métodos existe uma limitação computacional, quando tratamos com precisão grandes sistemas. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*, deste ponto em diante assumiremos que DFT significará: Teoria do Funcional da Densidade) difere dos métodos tratados anteriormente, por usar como instrumento fundamental a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, onde a informação do sistema de N elétrons deixa de ser carregada na função de onda e passa a ser carregada pela densidade eletrônica. É uma maneira de reduzir o custo computacional, já que diminui o número de coordenadas de integração. Outra vantagem do DFT é o fato de incluir efeitos de correlação eletrônica, dado que esta inclusão em métodos baseados na função de onda elevaria o custo computacional em relação a outros métodos pós-Hartree como: *Moller-Plesset* e *coupled-cluster*. Neste capítulo explicaremos em que consiste a DFT, e suas aplicações em sistemas de muitos elétrons.

3.2 O MODELO DE THOMAS-FERMI

A utilização da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, em vez da função de onda, com intuito de obter informações sobre sistemas atômicos e moleculares, é quase tão antiga quanto a mecânica quântica. Vamos abordar o modelo de Thomas-Fermi (THOMAS, 1927) (FERMI, 1927), que usaremos como exemplo, provavelmente o primeiro, de um verdadeiro funcional da densidade para a energia. No ponto central da abordagem tomada por Thomas e Fermi está um modelo estatístico quântico de elétrons, que em sua formulação original leva em conta apenas a energia cinética, tratando as contribuições núcleo-elétron e elétron-elétron de uma forma totalmente clássica.

Thomas e Fermi (THOMAS, 1927)(FERMI, 1927) chegaram a uma expressão para a energia cinética baseada no gás de elétrons uniforme, ou seja, um modelo fictício de densidade eletrônica constante escrita da seguinte maneira:

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}. \quad (3.1)$$

Combinando a Eq.(3.1) com a expressão clássica para o potencial devido ao núcleo-elétron e ao potencial elétron-elétron, temos a expressão de Thomas-Fermi para a energia de um átomo da seguinte forma:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.2)$$

A importância da Eq.(3.2), neste momento, não está diretamente relacionada com o quão bem ela é capaz de descrever a energia de um átomo, e sim na energia que é dada completamente em termos da densidade eletrônica $\rho(r)$. Podemos encontrar o valor da Energia E da Eq.(3.2) se possuímos o valor de $\rho(r)$, sem precisar de qualquer informação adicional.

Agora que temos uma expressão funcional da energia em termos da densidade, a próxima etapa é procurar uma estratégia para encontrar a densidade correta que precisamos inserir na Eq.(3.2). Para isso, o modelo Thomas-Fermi emprega o princípio variacional, assumindo que o estado fundamental do sistema está ligado ao eletrônico sob a restrição $\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N$.

Dando um salto no tempo um pouco mais adiante, em 1964 a utilização da densidade eletrônica como variável básica se consolidou com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn. Eles demonstraram que a energia do estado fundamental pode ser totalmente determinada pela densidade eletrônica (HOHENBERG; KOHN, 1964), na qual fornece os fundamentos da teoria do funcional da densidade moderna. Em 1965 foi contornado o problema de encontrar o funcional da energia exata, que permite a realização de cálculos a partir do DFT (KOHN; SHAM, 1965).

Os desenvolvimentos dos cálculos computacionais para o DFT levam invariavelmente equações matemáticas semelhantes as equações de Hartree-Fock-Roothan, mas apesar dessa semelhança, o método deve ser analisado com base na Teoria do Funcional da Densidade. Enquanto alguns métodos semi-empíricos tentam se aproximar de Hartree-Fock, o DFT relaciona-se com a solução exata do problema de muitos elétrons.

3.3 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

Para definir os teoremas de Hohenberg e Kohn, consideraremos a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual usaremos o hamiltoniano que descreve somente o movimento eletrônico do sistema apresentado na Eq.(2.10), que podemos reescrever da seguinte maneira:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i<j}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.3)$$

$$\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N -\frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N v(r_i), \quad (3.4)$$

onde $v(r_i)$ é a energia potencial de interação entre o elétron i e o núcleo A , que depende das coordenadas (x_i, y_i, z_i) do elétron e das coordenadas nucleares. No DFT $v(r_i)$ é chamado potencial externo que é produzido por cargas externas ao sistema dos elétrons (LEVINE, 2000).

Vamos definir a densidade eletrônica pela equação:

$$\rho(\vec{r}) = \int \cdots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N, \quad (3.5)$$

onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do hamiltoniano dada pela Eq.(3.3). Por sua vez, a energia total do sistema é dada pela seguinte equação

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \hat{H}_{el} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (3.6)$$

$$= \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle.$$

O potencial externo pode ser separado em um funcional trivial da densidade eletrônica, onde podemos escrever a energia total como:

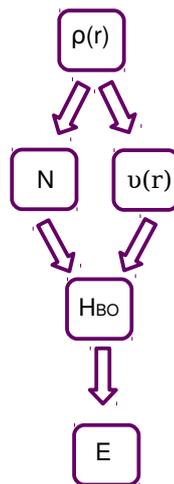
$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr. \quad (3.7)$$

Podemos observar que o número de elétrons N , e o potencial externo onde os elétrons se movem definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja o hamiltoniano do sistema.

Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

Usando o potencial externo dado pela Eq.(3.4), podemos definir o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) como: *O potencial externo é o único funcional de $\rho(\vec{r})$ além de uma constante aditiva* (MORGAN; COUTINHO, 2007), isto nos diz que: a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons N , e conseqüentemente fornece o hamiltoniano do sistema. Através do diagrama dado pela Figura (2) representaremos a interdependência das variáveis básicas do teorema de Hohenberg-Kohn.

Figura 2 – Interdependência das variáveis básicas.



Fonte: (MORGAN; COUTINHO, 2007)

Como a energia do sistema pode ser calculada resolvendo a equação de Schrödinger, $\hat{H}_{el} \Psi = E \Psi$, essa energia também é determinada pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja,

$$E = E_v[\rho], \quad (3.8)$$

onde v é colocado para enfatizar a dependência com o potencial externo $v(r)$.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

O segundo teorema afirma que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(r)$, de forma que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, temos que $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$. Isso nos diz que a energia total aproximada será sempre maior ou igual a energia exata do sistema. Podemos, então definir um funcional universal

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (3.9)$$

dado que \hat{T} e \hat{V}_{ee} aplicam-se globalmente a todos os sistemas eletrônicos.

É necessário notar que $\tilde{\rho}(r)$ define seu próprio v e, conseqüentemente, o hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Por conseguinte, a função $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$, pode ser utilizada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo $v(r)$. Conforme o princípio variacional, temos que

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr. \quad (3.10)$$

Para uma leitura mais detalhada e prova dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn, veja por exemplo (VIANA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

3.4 COMO É FEITA A PROCURA DO ESTADO FUNDAMENTAL?

Mostraremos uma forma de conectar o princípio variacional ao tratamento de Hohenberg-Kohn, realizando a seguinte procura, definida matematicamente pela equação

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (3.11)$$

Explicitamente, as duas etapas são:

- Buscamos sobre o subconjunto de uma infinidade de funções de ondas antissimétricas Ψ^X , a produção de uma densidade funcional particular ρ_X . O resultado dessa busca é a função de onda Ψ_{min}^X que produz a menor energia para uma dada densidade ρ_X ;
- Aumentamos a restrição de uma determinada densidade, e realizando uma pesquisa sobre todas as densidades, com intuito de encontrar dentre todas a identificação da densidade que procuramos ρ_Γ , onde $\Gamma = A, B, \dots, X, \dots$, como a densidade do estado fundamental, para qual a função é Ψ_{min}^Γ , fornecendo a mais baixa energia de todas.

Esse método de visualizar o problema de minimização na teoria funcional da densidade foi introduzida por M. Levy (LEVY, 1979), conhecida como a formulação de pesquisa restrita de

Levy, discutida em detalhes em Parr e Yang (PARR; YANG, 1989), ou Kryachko e Ludena (KRYACHKO; LUDENÃ, 1990). A expressão matemática da formulação de pesquisa restrita de Levy é expressa da seguinte forma

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right], \quad (3.12)$$

onde as minimizações interna e externa correspondem respectivamente às primeira e segunda etapas acima.

A energia devido ao potencial externo é determinada simplesmente pela densidade, sendo independente da função de onda que fornece essa densidade. Assim, acontece para todas as funções de ondas que se integram a uma densidade particular. Podemos separar as contribuições cinética e repulsão elétron-elétron do seguinte modo:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right], \quad (3.13)$$

ou, introduzindo o sistema funcional universal

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (3.14)$$

que resulta em

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right]. \quad (3.15)$$

Dada uma densidade, temos que $F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$ nos fornecerá a energia correspondente, e minimizando $F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$, serão obtidas a energia e a densidade do estado fundamental. Podemos notar que $F[\rho]$ dado pela, Eq.(3.14), difere do funcional $F[\rho]$ da Eq.(3.9), pois a Eq.(3.9) é definida usando todas as densidades que se originam da função de onda antissimétrica Ψ . A restrição adicional de que a densidade tem de ser associada a um potencial externo não aparece nesta formulação.

3.5 A APROXIMAÇÃO DE KOHN-SHAM

A aproximação a discutir nessa seção, tem origem no segundo maior artigo de teoria moderna do funcional da densidade, que apareceu aproximadamente um ano depois da contribuição de Hohenberg e Kohn. Neste artigo, Kohn e Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965) sugeriram uma maneira de solucionar o problema de encontrar o funcional de energia exata. O estudo KS apresentou muitos problemas envolvendo o funcional da densidade, usado para determinar a energia exata, o mesmo problema apresentado no modelo de Thomas-Fermi. Com intuito de

aliviar a problemática que envolve a base usada versus a determinação da energia cinética, Kohn e Sham introduziram o conceito de um sistema de referência não interagente, construído a partir de um conjunto de orbitais tal que a maior parte da energia cinética pode ser calculada com acurácia. Após a introdução do esquema Kohn-Sham, vamos discutir algumas de suas principais características.

3.5.1 Sistema de referência não-interagente

Os teoremas de Hohenberg e Kohn permitem a construção de uma teoria de muitos corpos usando a densidade de elétrons como a quantidade fundamental. Na seção anterior, mostramos que a energia do estado fundamental de um sistema atômico ou molecular pode ser escrita como

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right], \quad (3.16)$$

onde o funcional universal $F[\rho]$ contém as contribuições individuais da energia cinética, a interação clássica de Coulomb e a porção não clássica devido a correlação de auto-interação, troca e efeitos de correlação de elétrons, respectivamente:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.17)$$

Dos termos da Eq.(3.17) apenas $J[\rho]$ é conhecido. A aproximação de Thomas-Fermi abordado anteriormente, faz a utilização desse mesmo conceito. Entretanto verifica-se que todos os métodos que são baseados no modelo de Thomas-Fermi, incluindo as numerosas extensões, falham quando os resultados são melhores do que mera tendência qualitativa. Entre todos os resultados, o mais crucial é que dentro do modelo Thomas-Fermi nenhum sistema molecular é estável em relação aos seu fragmentos (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). A principal razão para um decepcionante desempenho do modelo Thomas-Fermi é a forma funcional simples para a energia cinética, com a sua dependência de $\int \rho^{5/3} d\vec{r}$, onde não nos surpreende que a relação entre a distribuição espacial dos elétrons fornecida pela densidade de elétrons e suas velocidades, que são fundamentais para energia cinética, não seja trivial. Precisamos encontrar uma maneira diferente de tratar a energia cinética com melhor controle e precisão. Foi exatamente o que Kohn e Sham se propuseram a fazer.

Antes de entendermos como Kohn e Sham abordaram esse problema, retornaremos a uma rápida discussão do esquema Hartree-Fock. No esquema de Hartree-Fock a função de onda era um único determinante de Slater Ψ_0 construído a partir de N spin-orbitais. O determinante de Slater também pode ser considerado como uma função de onda exata de um sistema de N elétrons que não interagem, movendo-se no potencial efetivo V_{HF} . Para esse tipo de função de onda a energia cinética pode ser expressa como

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle. \quad (3.18)$$

Os spin-orbitais χ_i de Hartree-Fock que aparecem na Eq. (3.18) são escolhidos de modo que o valor esperado para E_{HF} atinja o valor mínimo, ou seja:

$$E_{HF} = \min_{\Psi_0 \rightarrow N} \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.19)$$

A importante conexão com a teoria do funcional da densidade, é que agora passamos a explorar a expressão de energia cinética dada pela Eq.(3.18), que é válida para férmions que não interagem, para calcular a maior fração da energia cinética do nosso sistema de interação.

Mostramos acima que as funções de onda exatas de férmions que não interagem são dadas por determinantes de Slater. Logo, será possível estabelecer um sistema de referência não interagente, na qual introduzimos um potencial efetivo $V_S(\vec{r})$:

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i). \quad (3.20)$$

Temos que, uma vez que o operador hamiltoniano não possua qualquer interação elétron-elétron, descreverá um sistema que não interage. A função de onda do estado fundamental é descrita por um determinante de Slater (mudaremos para Θ e φ em vez de Ψ_0 e χ para o determinante de Slater e os spin-orbitais, respectivamente, para enfatizar que estes novos valores não estão mais relacionados com o modelo HF):

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.21)$$

onde os spin orbitais, em completa analogia com as Eqs. (2.76) e (2.63), são escritos como:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (3.22)$$

onde o operador Kohn-Sham de um elétron \hat{f}^{KS} definido por:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}). \quad (3.23)$$

Para diferenciar os orbitais e suas contrapartes no modelo de Hartree-Fock, são normalmente denominados orbitais de Kohn-Sham, ou orbitais KS . A conexão do sistema ao que realmente estamos interessados, agora é estabelecida pela escolha do potencial efetivo V_S , de modo que a densidade resultante da soma dos módulos dos orbitais ao quadrados $\{\varphi_i\}$ seja exatamente igual a densidade do estado fundamental do nosso sistema real de interação de elétrons, ou seja:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (3.24)$$

3.5.2 As equações de Kohn-Sham

Vamos regressar ao nosso problema principal, que é procurar uma forma melhor para encontrar a energia cinética. Kohn e Sham notam que não nos é possível determinar acuradamente a energia cinética por meio de um funcional. Assim temos que deixar de lado este objetivo ambicioso e procurar computacionalmente o mais próximo que pudermos da energia cinética real,

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (3.25)$$

Sabemos que a energia cinética não iterativa é diferente da energia cinética verdadeira do sistema iterativo, mesmo levando em consideração que as mesmas compartilhem da mesma densidade. Toda essa informação foi representada por Kohn e Sham, realizando a seguinte separação do funcional $F[\rho]$:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.26)$$

A definição do funcional de troca e correlação E_{XC} é dada, usando a Eq.(3.26), por:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (3.27)$$

$T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem, $T_C[\rho]$ é a parte residual da energia cinética real adicionada na contribuições eletrostática não clássica, na qual não é coberta por $T_S[\rho]$, que é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem e possui a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem. E_{XC} é o funcional que contém toda a informação que não é conhecida, nele inclui não só o termo de interação elétron-elétron não clássica (troca e correlação) que são contribuintes para energia potencial do sistema, mas também a parte residual da energia cinética. De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, a energia total deve ser um funcional da densidade, da mesma maneira a interação com o potencial externo é uma função explícita de ρ . Consequentemente T_S é necessariamente um funcional da densidade de carga.

O que precisamos fazer agora é encontrar a receita de como podemos determinar os orbitais em nosso sistema não-interagente. Em outras palavras, como podemos definir V_S que nos fornecerá um determinante de Slater que é caracterizado exatamente pela mesma densidade que o sistema real? Vamos escrever a energia do nosso sistema real iterativo, em termos da separação descrita pela Eq.(3.26), levando em consideração a dependência dos orbitais de acordo

com as equações (3.24) e (3.25):

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\
&= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&+ E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1. \tag{3.28}
\end{aligned}$$

O único termo para o qual nenhuma forma explícita pode ser dada é E_{XC} . Similarmente, como feito na aproximação de Hartree-Fock, aplicaremos o princípio variacional e perguntar: Que condição devem os orbitais φ_i cumprir para minimizar esta expressão de energia sob a restrição usual de $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$? A equação resultante para essa pergunta é dada por: (para uma derivação detalhada ver Parr e Yang (PARR; YANG, 1989))

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \tag{3.29}$$

Comparando esta equação com as equações de uma partícula do sistema não-interagente, observamos que o termo entre colchetes V_{eff} é igual a V_S da Eq.(3.23), ou seja:

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \tag{3.30}$$

Dado que conhecemos as diversas contribuições na Eq.(3.30), possuímos um controle sobre o potencial V_S que vai ser inserido nas equações de uma partícula, que determinam os orbitais, e por conseguinte a densidade e a energia do estado fundamental. Deve-se observar que V_{eff} depende da densidade (e, portanto dos orbitais) por meio do termo de Coulomb $J[\rho]$ exibido na Eq.(3.28). Portanto, assim como as equações de Hartree-Fock (2.76), as equações de um elétron de Kohn-Sham (3.29) necessitam ser solucionadas iterativamente.

Temos na equação acima o potencial V_{XC} decorrente do funcional de troca e correlação E_{XC} , não sabemos como essa energia deve ser expressa, e não sabemos a forma explícita do potencial correspondente. Sendo assim, V_{XC} é definido como a derivada funcional de E_{XC} com relação a ρ , isto é

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \tag{3.31}$$

Se pudéssemos saber as formas exatas de E_{XC} e V_{XC} , que não é o caso, a estratégia de Kohn-Sham levaria a energia exata, isto é, ao autovalor correto do operador hamiltoniano \hat{H}

da equação de Schrödinger, observando que até agora o formalismo que usamos não contém nenhuma aproximação. Diferente do modelo de Hartree-Fock, onde é introduzida desde o começo, a abordagem de Kohn-Sham é, em princípio exata. A aproximação só entra quando temos que escolher de uma forma explícita o funcional desconhecido de troca e correlação E_{XC} e o potencial correspondente V_{XC} . Encontrar melhores aproximações a essas duas quantidades é o objetivo principal da Teoria do Funcional da Densidade moderna. Vamos resumir as principais características desse procedimento da seguinte maneira:

1. Começamos definindo um sistema de referência não iterativo de N partículas, onde o estado fundamental exato é um único determinante Slater Θ_S e cuja a densidade ρ_S por construção é exatamente igual à densidade de nosso sistema real iterativo ρ_0 ;
2. Os orbitais que compõem o determinante de Slater dado pela Eq.(3.22), são as soluções de N equações para uma única partícula. Permitindo a determinação da energia não iterativa T_S de acordo com a Eq.(3.25). O potencial efetivo V_S no operador de um elétron do hamiltoniano deve ser escolhido de modo que a condição de $\rho_S = \rho_0$ seja executada. As próximas etapas destinam-se a encontrar uma maneira de gerar este V_S ;
3. A energia do sistema de interação é separada em energia cinética T_S do sistema não-iterativo, a energia devida aos núcleos E_{Ne} , a energia eletrostática clássica de repulsão elétron-elétron J , e o restante E_{XC} que consiste em contribuições quânticas para a energia potencial (correlação de auto-interação, troca e correlação) e a parte da energia cinética verdadeira que não é coberta por T_S (Eq. 3.27);
4. A expressão de energia é submetida ao princípio variacional com respeito a variações independentes nos orbitais. A expressão resultante dada pela Eq.(3.28), mostra que o potencial efetivo V_S que usamos para obter os orbitais corretos do sistema de referência não iterativo é exatamente igual à soma do potencial devido aos núcleos, V_{Ne} , o potencial Coulomb clássico, V_C , e o potencial gerado por E_{XC} , isto é V_{XC} (Eq.3.30);
5. Considerando que conhecemos as formas explícitas de todos esses potenciais, sabemos V_S e resolvendo as equações de um elétron obtemos os orbitais KS. Estes definem o sistema não-interagente que compartilha a mesma densidade que o nosso sistema real. Como todas as aplicações reais não sabemos exatamente o V_{XC} e precisamos introduzir uma aproximação para o potencial de troca e correlação;
6. Os orbitais dados pela Eq.(3.24), fornecem a densidade. Inserindo esta densidade na expressão de energia finalmente produz a densidade exata do estado fundamental e, logo, a energia do estado fundamental exato, desde que conhecemos os funcionais exatos. Em todas as aplicações reais, no entanto temos de recorrer a aproximação para o desconhecido funcional E_{XC} .

3.5.3 Significado da energia dos orbitais KS

Começamos reescrevendo T_S dado pela Eq.(3.25) e forma generalizada:

$$T_{JK}[\rho] = \min_{\{n_i, \varphi_i\} \rightarrow \rho} \left(\sum_i n_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \right) \quad 0 \leq n_i \leq 1, \quad (3.32)$$

em que φ_i são orbitais ortonormais e autofunções da matriz densidade reduzida de um elétron (PARR; YANG, 1989), e n_i indica o número de ocupação do orbital (autovalores da matriz densidade) (JENSEN, 2007).

O subscrito JK , nessa equação, é uma referência ao teorema de Janak (JANAK, 1978), que foi o primeiro a argumentar o significado das energias dos orbitais KS . A densidade $\rho(r)$ é, agora definida como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.33)$$

Dessa maneira, é possível escrever a energia total em termos de n_i e φ_i :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_{JK}[\rho] + E_{XC}[\rho] + J[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ &= \sum_i n_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle + E_{XC}[\rho] + J[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

em que

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (3.35)$$

Fazendo uso da regra da cadeia para derivadas de um funcional, a equação da energia total pode ser diferenciada com relação ao número de ocupação n_i , fornecendo

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial n_i} &= \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle + \int \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \{J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}\} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial n_i} d\vec{r} \\ &= \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \int v_{eff} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \varepsilon_i. \end{aligned} \quad (3.36)$$

A expressão fornece uma regra *aufbau*, que significa que o funcional de energia da Eq. (3.34) é minimizado quando se coloca $n_i = 1$ para os N orbitais φ_i de menor energia, e $n_i = 0$ para os outros orbitais. Somente é possível a ocupação fracionária dos orbitais dentro de um conjunto de orbitais degenerados no nível de Fermi. No entanto, para sistemas que interagem entre si, e que são representados pelo potencial $v(r)$, a regra não se aplica. Para mais detalhes veja por exemplo (MORGAN; COUTINHO, 2007).

Integrando a Eq.(3.36) entre N e $N + 1$, onde n é um inteiro, podemos obter:

$$-A = E^{N+1} - E^N = \int_0^1 \varepsilon_{LUMO}(n) dn, \quad (3.37)$$

onde A é a eletroafinidade, e $LUMO$ denota orbital desocupado de mais baixa energia. Podemos escrever a Eq.(3.37) fazendo a seguinte aproximação

$$-A = E^{N+1} - E^N \approx \varepsilon_{LUMO}(n) \quad \left(n = \frac{1}{2} \right). \quad (3.38)$$

Logo se integramos a Eq.(3.36) de $N - 1$ a N , obtemos:

$$-I = E^N - E^{N-1} = \int_0^1 \varepsilon_{HOMO}(n) dn, \quad (3.39)$$

onde podemos escrever a Eq.(3.39) fazendo a seguinte aproximação

$$-I = E^N - E^{N-1} \approx \varepsilon_{HOMO}(n) \quad \left(n = \frac{1}{2} \right). \quad (3.40)$$

I é o potencial de ionização, e $HOMO$ descreve o orbital molecular ocupado de maior energia (para mais detalhes ver (PARR; YANG, 1989)).

O potencial de ionização e a afinidade eletrônica são formalmente indicados pelas Eqs.(3.38) e (3.40), obtidas a partir das energias dos orbitais moleculares de Kohn-Sham. Na realidade refere-se a uma aproximação, visando que não é conhecido o funcional de troca-correlação exato. Em outras palavras, se assumimos que temos um sistema que possua apenas um elétron, o termo de Coulomb dado pela Eq.(3.35) é diferente de zero. No entanto, para Hartree-Fock o termo de Coulomb anula-se com o termo de troca. No DFT o termo de troca é aproximado, enquanto o termo de Coulomb é exato, onde esses dois termos não se anulam. Essa diferença está relacionada ao problema da auto-interação do elétron no DFT. Por essa razão os cálculos do DFT tendem a subestimar o potencial de ionização de moléculas e possuem problemas de convergência para sistemas com níveis de energia quase degenerados no nível de Fermi (MORGAN; COUTINHO, 2007).

3.6 ÍNDICES DE REATIVIDADE QUÍMICA

Grande parte dos pacotes computacionais implementou o DFT, como ferramenta alternativa para calcular propriedades moleculares como: Gamess (AMESLAB, 2017), Abinit (ABINIT, 2017), Spartan (WAVEFUNCTION, 2017) entre outros. Alguns estudos mostraram que a densidade eletrônica $\rho(r)$ é uma grandeza fundamental, e que o DFT permite fornecer definições precisas de conceitos químicos como: eletronegatividade, potencial químico, dureza, maciez, dureza local, princípio da equalização da eletronegatividade entre outros. Portanto, podemos observar que os cálculos quânticos e os conceitos químicos estão ligados através do desenvolvimento de técnicas computacionais. Nesta seção apresentaremos alguns conceitos químicos usando o DFT.

3.6.1 Potencial químico e a definição de eletronegatividade

A conexão entre DFT computacional e DFT conceitual foi estabelecida por Parr e co-autores ao interpretarem o multiplicador de Lagrange na equação de Euler. Demonstraram que μ (que denota potencial químico) pode ser escrito como a derivada parcial da energia do sistema (PARR; YANG, 1989; MORGAN; COUTINHO, 2007), em relação ao número de elétrons sujeitos a um potencial externo, $v(r)$, fixo:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}. \quad (3.41)$$

Para que seja considerado o fato do potencial externo ser mantido constante, vamos aproximar a expressão (3.41) da definição do potencial químico por meio da diferença finita como:

$$\mu = -\chi_M = -\frac{I + A}{2}, \quad (3.42)$$

onde I e A são respectivamente, o potencial de ionização e eletroafinidade e são representados pelas Eqs. (3.38) e (3.40). Assim, podemos rescrever o potencial químico da seguinte maneira:

$$\mu = \frac{\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO}}{2}. \quad (3.43)$$

A ideia de que o potencial químico é o negativo do conceito de eletronegatividade da química estrutural clássica, (χ_M) foi introduzida por Mulliken (MULLIKEN, 1934). O princípio da igualdade da eletronegatividade foi proposto por Sanderson (SANDERSON, 1954) e nos diz que: *"quando dois ou mais átomos, inicialmente possuindo eletronegatividades diferentes, ligam-se para formar um composto, suas eletronegatividades torna-se ajustadas a um valor intermediário dentro do composto"*. De uma forma mais simples, temos um sistema em equilíbrio e o potencial químico nele é o mesmo em toda parte. Da mesma forma que o potencial químico termodinâmico, o potencial químico μ caracteriza a tendência de os elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio.

Podemos calcular as propriedades de estado do sistema como: o potencial químico e a eletronegatividade através do DFT, utilizando a Eq.(3.42). A transferência de elétrons ocorrendo entre duas moléculas é dada pelas diferenças do potencial químico (MORGAN; COUTINHO, 2007).

3.6.2 Potencial químico e suas derivadas

Os índices de reatividade são calculados a partir do potencial químico. Explicitamente: a dureza; a maciez; e o índice da reatividade de Fukui, são definidas pelas equações (3.50), (3.52), (3.54), respectivamente.

Começamos considerando E contínuo e diferenciável. Podemos escrever a energia total como $E = E[N, v]$, um funcional que depende do número elétrons N e do potencial externo.

A equação diferencial total da energia E que se associa à mudança do sistema de um estado fundamental para outro é fornecido por:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} dN + \int \left(\frac{\partial E}{\partial v(r)} \right)_N \delta v(r) dr. \quad (3.44)$$

Temos que comparar a equação acima com a equação diferencial que descreve a mudança de um sistema eletrônico de um estado fundamental para outro:

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr. \quad (3.45)$$

Podemos escrever a equação da energia total E , como um funcional da densidade eletrônica, $E = [\rho, v]$, onde $\rho(r)$ determina o número de elétrons. É considerada uma aproximação, uma vez que, está de acordo com os teoremas de *HK*, $v(r)$ determina totalmente a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(r)$. Isso é realizado no teorema de *HK* por meio do potencial $v(r)$.

Assim, podemos escrever a seguinte equação:

$$dE = \int \left(\frac{\partial E}{\partial \rho(r)} \right)_{v(r)} \delta \rho(r) dr + \int \left(\frac{\partial E}{\partial v(r)} \right)_{\rho(r)} \delta v(r) dr. \quad (3.46)$$

Comparando-se As Eqs.(3.44), (3.45) e (3.46), obtemos relações importantes:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{v(r)}, \quad (3.47)$$

e

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial E}{\partial v(r)} \right)_\rho = \rho(r). \quad (3.48)$$

Podemos também escrever o potencial químico μ como um funcional do número de elétrons N e do potencial externo $\mu = \mu[N, v]$, e a diferenciação de μ leva a seguinte equação:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} dN + \int \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right) \delta v(r) dr. \quad (3.49)$$

A partir das Eqs.(3.44),(3.45), (3.47) e (3.48), surgem conceitos químicos de grande importância como: dureza, maciez e índice de reatividade de Fukui. Fazendo uso de aproximação da diferenças finitas, podemos definir os seguintes termos:

- **Dureza** (*hardness*)

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \approx I - A. \quad (3.50)$$

Esta definição é a sugerida por Pearson (PEARSON, 1963). Podemos reescrever a dureza utilizando as seguintes Eqs. (3.38) e (3.40) como:

$$\eta = -\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO}. \quad (3.51)$$

- **Maciez (softness)**

É representada pelo inverso da dureza:

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} = \frac{1}{I - A}. \quad (3.52)$$

onde I e A são representados pelas seguintes Eqs. (3.38) e (3.40), rescrevendo a Eq.(3.52) temos:

$$S = \frac{1}{(-\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO})}. \quad (3.53)$$

- **Índice da reatividade de Fukui (ou função de Fukui)**

$$f(r) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}. \quad (3.54)$$

A função $f(r)$, envolve a densidade eletrônica do átomo, ou molécula, na sua região de valência, uma vez que mede o quanto uma perturbação externa afeta o potencial químico do sistema. Pode ser usada para aferir a reatividade em relação a um ataque nucleofílico e eletrofílico, ou mesmo frente a um radical livre. Temos que a Eq.(3.54) exhibe descontinuidade para N igual a um número inteiro; por isso, Yang e Parr apresentam três definições numéricas para as funções de Fukui:

- **Ataque nucleofílico**

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ \approx \rho_N = N_o + 1(r) - \rho_N = N_o(r) = \rho_{LUMO}(r). \quad (3.55)$$

- **Ataque eletrofílico**

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \approx \rho_N = N_o(r) - \rho_N = N_o - 1(r) = \rho_{HOMO}(r). \quad (3.56)$$

- **Ataque radical**

$$f^0(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^0 \approx \frac{1}{2}(f^+(r) + f^-(r)). \quad (3.57)$$

Nota-se que, ao aplicar a aproximação da diferenças finitas nas definições acima, temos que a função Fukui para ataque eletrofílico estará relacionada ao orbital ocupado de mais alta energia(HOMO), $\rho_{HOMO}(r)$; para uma ataque nucleofílico essa função refere-se ao orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO), $\rho_{LUMO}(r)$; para o ataque de radical , a função é estimada como uma média das funções $f^+(r)$ e $f^-(r)$.

A energia total de um sistema pode ser escrita como uma função dessas grandezas:

$$E[N, v] = N\mu - \frac{1}{2}N^2\eta + \int v(r)[\rho(r) - Nf(r)]dr + \dots \quad (3.58)$$

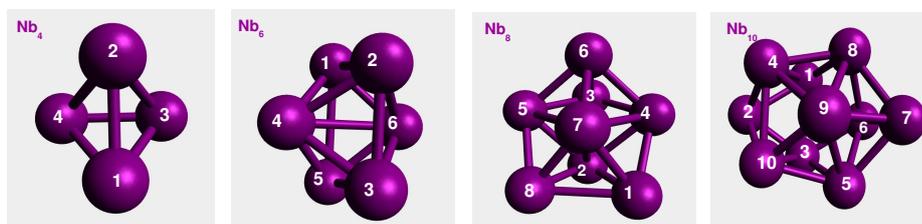
Deste modo, a energia total de um sistema eletrônico está ligada ao potencial químico, μ , à dureza, η , e a função de Fukui, $f(r)$.

A parte de DFT conceitual atualmente é muito investigada, e vem sendo aplicada com muito sucesso em sistemas químicos, oferecendo uma descrição da estrutura e da reatividade de átomos e moléculas, *clusters*, superfícies e sólidos. Constitui uma linguagem conveniente e universal para a teoria de estrutura eletrônica, que ajuda consideravelmente a unificar algumas áreas da Química e a Ciência dos Materiais, o maior obstáculo para implementação eficiente de algoritmos, capazes de conceder essas derivadas de forma precisa, consiste no aspecto metodológico, mas essa barreira está sendo resolvida e, certamente, os índices de reatividade irão ocupar espaço de grande relevância no estudo de sistemas bioquímicos, interações droga-receptor e mecanismo de atividade biológica.

4 RESULTADOS E CONCLUSÕES

Todos os resultados discutidos neste capítulo para aglomerados de nióbio (Nb_n , $n = 4, 6, 8, 10$) foram obtidos com o nível de teoria all-electron B3PW91/ADZP, e os cálculos de estrutura eletrônica foram efetuados no pacote computacional GAMESS. Gostaríamos de destacar que todos os dados teóricos da literatura (HALES; LIAN; ARMENTROUT, 1990; KUMAR; KAWAZOE, 2002; NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011) foram obtidos com conjunto de bases de caroço efetivo (ou pseudo potencial). Nessa aproximação apenas os elétrons mais externos são correlacionados, sendo o núcleo descrito por poucas funções previamente escolhidas e otimizadas (JENSEN, 2007). Dessa forma, do ponto de vista teórico nosso modelo é mais refinado, pois correlacionamos todos os elétrons do sistema. Um outro detalhe que tem que ser mencionado, é que apenas os estados de spin singleto foram analisados. Como previsto por Nhat (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011), os aglomerados de Nb com números pares de átomos apresentam no seu estado fundamental multiplicidade 1 (singleto), exceção feita ao Nb_6 , que é um tripleto. Entretanto, a diferença de energia entre o Nb_6 singleto e o Nb_6 tripleto é muito pequena ($0.08eV$) (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010), o que provavelmente está próxima da própria precisão do método usado. Além disso, devido a baixa diferença de energias entre tais multiplicidades, esses aglomerados podem perfeitamente coexistir. Para determinar as geometrias de cada aglomerado, partimos das estruturas mais estáveis propostas nas referências (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011) e reotimizamos cada uma delas ao nível de teoria ae-B3PW91/ADZP. Basicamente, o que o código faz é buscar a geometria que forneça a menor energia total para o sistema estudado. Para cada geometria obtida, calculamos as frequências vibracionais para assegurar de que se trata de um mínimo verdadeiro. Note que se uma frequência é imaginária, temos um estado de transição (ponto de sela), e não um mínimo verdadeiro, e se mais frequências forem imaginárias, estamos em um ponto de sela de ordem mais alta (JENSEN, 2010). Dessa forma, todas as geometrias obtidas para o estado fundamental de cada aglomerado são mostradas na Figura (3), e podemos observar que as estruturas de estado fundamental otimizadas de nióbio são tridimensionais (3D). A seguir, discutiremos os resultados obtidos de forma mais detalhada.

Figura 3 – Estrutura dos aglomerados metálicos de nióbio otimizadas.



Fonte: Autor

Tabela 1 – Distância de Ligação (r_{ij}) onde i e j são os números dos átomos, e a energia total (ET) dos aglomerados de nióbio otimizados da Figura (3).

Molécula	r_{ij} /Å	ET /eV
Nb_4	$r_{12}=r_{13}=r_{14}=2,584;$	-408725,440
Nb_6	$r_{12}=2,620;r_{14}=r_{16}=2,598;r_{15}=3,488;r_{23}=2,816;r_{24}=r_{26}=2,627;$ $r_{34}=r_{36}=2,625;r_{35}=2,622;r_{45}=2,596;r_{46}=3,205;r_{56}=2,599$	-613092,969
Nb_8	$r_{12}=r_{28}=2,572;r_{14}=r_{58}=2,612;r_{17}=r_{78}=2,571;r_{18}=2,907;$ $r_{23}=r_{67}=2,562;r_{24}=r_{47}=2,833;r_{25}=2,837;r_{27}=3,315;$ $r_{34}r_{46}=r_{56}=2,660;r_{35}=2,659;r_{36}=2,578;r_{57}=2,835.$	-817461,312
Nb_{10}	$r_{12}=r_{23}=r_{24}=r_{57}=r_{67}=r_{79}=r_{2.10}=2,606;$ $r_{13}=r_{56}=r_{59}=r_{68}=2,777;r_{14}=2,775;r_{18}=2,660;$ $r_{16}=r_{35}=r_{48}=r_{49}=r_{9.10}=2,662;r_{36}=r_{5.10}=2,661;$ $r_{78}=2,605;r_{89}=2,774; r_{3.10}=r_{4.10}=2,778.$	-1021830,241

Fonte: Autor

A tabela (1) apresenta todos os comprimentos de ligações e as energias de otimização dos aglomerados de nióbio. Para o Nb_4 , podemos observar que as distâncias dos átomos são as mesmas $r_{ij} = 2,584\text{Å}$. Para o Nb_6 , obtivemos a menor e a maior distância entre os átomos respectivamente de $2,596\text{Å}$ e $3,488\text{Å}$. No aglomerado com oito átomos de nióbio os valores variam entre $2,562\text{Å}$ e $3,315\text{Å}$. Para o aglomerado com dez átomos de nióbio os valores das distâncias interatômicas estão entre $2,605\text{Å}$ e $2,778\text{Å}$. Relacionando os comprimentos de ligação encontrados neste trabalho com os resultados obtidos nos artigos (KUMAR; KAWAZOE, 2002; NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011), foi observado que os valores que calculamos aqui, usando ae-B3PW91/ADZP, estão ligeiramente acima dos dados teóricos para a maioria dos casos. Explicitando, os resultados para as distância de ligação do Nb_4 são $0,07\text{Å}$ maiores do que os encontrados no trabalho de Nhat e colaboradores (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010) usando nível de teoria BPW91/aug-cc-pVTZ-PP. Para os aglomerados Nb_6 e Nb_8 é notado o mesmo comportamento do Nb_4 quando comparado com o artigo do Kumar (KUMAR; KAWAZOE, 2002). Para o aglomerado Nb_{10} , nossos resultados superestimam os encontrados por Nhat et al. (NHAT et al., 2011) em $0,06\text{Å}$, e subestimam os calculados por Kumar (KUMAR; KAWAZOE, 2002) em $0,2\text{Å}$. Logicamente, os valores de energia total mostrados na Tabela (1) aumentam com o tamanho do aglomerado.

A tabela (2) mostra: a energia de ligação (binding energy, BE); o potencial químico (μ); a dureza (η); a maciez (S) calculada a partir do *gap* HOMO e LUMO; a eletrofilicidade (ω), calculada através dos valores encontrados para o potencial químico e a dureza. Na tabela (2), também são expostos os dados de referências teóricas e experimentais como: ^{a)} valores experimentais extraídos das referências (KUMAR; KAWAZOE, 2002; HALES; LIAN; ARMENTROUT, 1990). ^{b)} dados teóricos do *gap* LUMO e HOMO, ao nível de teoria de BPW91/cc-VXZ-PP (X = D para n = 4,6 e X =T para n= 8,10) das referências (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). ^{c)} dados teóricos a partir do *gap* LUMO e HOMO, ao nível teórico de M06/cc-pVXZ-PP (X = D para n = 4, 6 e X = T para n = 8,10) das referências (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). ^{d)} dados teóricos da referência (KUMAR; KAWAZOE, 2002). Observamos que as energias do HOMO e LUMO não apresentam um comportamento previsível, crescendo ou decrescendo com o tamanho do aglomerado. Nota-se também que as diferenças entre as energias dos orbitais de cada aglomerado são maiores no HOMO do que no LUMO. Os valores calculados aqui com o nível de teoria ae-B3PW91/ADZP, para as energias de ligação, são maiores que os dados dos referências teóricos e experimentais, sendo que, os resultados obtidos podem ser 1,8eV maiores do que os experimentais, e o desvio percentual médio relacionado aos valores experimentais é de 28%. Apesar da discrepância observada, nossos resultados descrevem perfeitamente o comportamento qualitativo, a energia de ligação aumenta de forma monotônica com o tamanho dos aglomerados, como previsto experimentalmente e teoricamente (HALES; LIAN; ARMENTROUT, 1990; NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). Os valores calculados para (η), são menores que os cálculos por Nhat (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011), e maiores do que os obtidos por Kumar (KUMAR; KAWAZOE, 2002). Nominalmente, os resultados obtidos neste trabalho para a dureza são 0,4eV menores quando comparados com o da referência (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011), e pode ser 0,7eV maior quando comparado com a referência (KUMAR; KAWAZOE, 2002). Outro ponto a ser notado, é que quando o valor da dureza é mínimo a eletrofilicidade é máxima. Esse comportamento é esperado, baseado no princípio da máxima dureza, que diz que os sistemas moleculares tendem naturalmente para seu estado de máxima dureza. Em outras palavras, podemos dizer que os aglomerados mais estáveis (de maior dureza) tendem a rejeitar um elétron vindo da vizinhança, apresentando uma eletrofilicidade menor. Claro, pela própria definição, a maciez apresenta um comportamento oposto ao da dureza. O potencial químico, que pode ser associado com a eletronegatividade ($-\mu = \chi$), apresentou valores relativamente próximos entre os diferentes aglomerados. De forma geral, a partir da η e de ω , podemos concluir que os aglomerados mais estáveis são o Nb_4 e o Nb_{10} , o que corrobora as conclusões das referências (KUMAR; KAWAZOE, 2002; NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). Os maiores valores da eletronegatividade são obtidos para os aglomerados Nb_8 e Nb_{10} , e o sistema mais reativo é o Nb_8 .

Tabela 2 – Energia de ligação BE (eV por átomo), HOMO (eV), LUMO (eV), o potencial químico μ (eV), a dureza η (eV), a maciez S (eV^{-1}), e a eletrofilicidade ω (eV) das estruturas otimizadas dos aglomerados de Nióbio da Figura (3). Energia de ligação BE_{ref} , e a dureza η_{ref} das referências utilizadas na comparação dos dados.

Molécula	BE	HOMO	LUMO	μ	η	S	ω
Nb_4	4,956	-4,204	-2,312	- 3,258	1,891	0,528	2,807
Nb_6	5,746	-3,572	-2,383	-2,978	1,189	0,840	3,729
Nb_8	6,250	-3,910	-2,786	-3,348	1,124	0,889	4,986
Nb_{10}	6,610	-4,419	-2,563	-3,491	1,855	0,538	3,283
Referências							
	BE_{ref}		η_{ref}				
Nb_4	3,90±0,16 ^{a)} 3,49 ^{b)} 3,99 ^{c)} 3,47 ^{d)}		2,25 ^{b)} 1,20 ^{d)}				
Nb_6	4,44±0,20 ^{a)} 3,97 ^{b)} 4,42 ^{c)} 4,18 ^{a)}		1,44 ^{b)} 0,31 ^{d)}				
Nb_8	4,90±0,24 ^{a)} 4,28 ^{b)} 4,87 ^{c)} 4,65 ^{d)}		1,86 ^{b)} 0,78 ^{d)}				
Nb_{10}	5,09±0,27 ^{a)} 4,57 ^{b)} 5,06 ^{c)} 4,85 ^{d)}		2,25 ^{b)} 0,99 ^{b)}				

^{a)} valores experimentais extraídos das referências (KUMAR; KAWAZOE, 2002; HALES; LIAN; ARMENTROUT, 1990). ^{b)} dados teóricos do gap LUMO e HOMO, ao nível de teoria de BPW91/cc-VXZ-PP (X = D para n = 4,6 e X = T para n = 8,10) das referências (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). ^{c)} dados teóricos a partir do gap LUMO e HOMO, ao nível teórico de M06/cc-pVXZ-PP (X = D para n = 4, 6 e X = T para n = 8,10) das referências (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). ^{d)} dados teóricos da referência (KUMAR; KAWAZOE, 2002).

Por fim, gostaríamos de destacar um último ponto com respeito aos valores de BE obtidos aqui, que estão relativamente longe dos valores teóricos e experimentais (HALES; LIAN; ARMENTROUT, 1990; KUMAR; KAWAZOE, 2002; NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que os orbitais $4d$ e $5s$ são os mais importantes para descrever a região de valência dos aglomerados (NHAT; NGAN; NGUYEN, 2010; NHAT et al., 2011). Sendo assim, nosso conjunto de base pode não ser flexível o suficiente para descrever tais orbitais. Uma proposta para melhorar a descrição dessa região, e consequentemente melhorar o BE, é acrescentar uma função " d " no conjunto de base ADZP. O que já está em andamento e com resultados excelentes.

REFERÊNCIAS

ABINIT. *Abinit*. 2017. Acesso em: 10 mar. 2017. Disponível em: <<http://www.abinit.org/about/what-is-abinit>>. Citado na página 48.

AMESLAB. *The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)*. 2017. Acesso em: 20 mar. 2017. Disponível em: <<http://www.msg.ameslab.gov/games/index.html>>. Citado na página 48.

BARROS, C. et al. **Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: Application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties**. *Mol. Phys.* 108, 1965, 2010. Citado na página 15.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. **Zur quantentheorie der molekein**. *Ann. Phys.* 84, p. 457, 1927. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.

CASTLEMAN, J. A. W. **From Elements to Clusters: The Periodic Table Revisited**. *J. Phys. Chem. Lett.* 2(1062-1069), 2011. Citado na página 14.

CIZEC, J. **On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wave-function Components in Ursell-Type Expansions Using Quantum-Field Theoretical Methods**. *J. Chem. Phys.* 45, 4256, 1966. Citado na página 14.

ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. *Density Functional Theory: An advanced Course*. [S.l.]: Springer, 2011. Citado na página 14.

FERMI, E. **Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Priorieta dell Atomes**. *Rend. Accad. Naz.*6(602), 1927. Citado na página 37.

FOCK, V. **Näherungsmethode zur lösung des quantemechanischen mehrkörperproblems**. *Z. Phys.* 61, 126, 1930. Citado na página 14.

HALES, D. A.; LIAN, L.; ARMENTROUT, P. **Collison-Induced Dissociation of Nb_n^+ ($n = 2 - 11$): Bond Energies and Dissociation Pathways**. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 102,269, 1990. Citado 4 vezes nas páginas 53, 55, 56 e 57.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas**. *W.Physical Review*.136, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 38.

JANAK, J. F. **Proof That $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon$ in Density Functional Theory**. *Physical Review B*.18,7165, 1978. Citado na página 47.

JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2. ed. England: John Wileys Sons, Ltd, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 14, 47 e 53.

JENSEN, J. H. *Molecular Modeling Basics*. England: CRC Press, 2010. Citado na página 53.

JORGE, F. E. et al. **Estimating the Impact of All-Electron Basis Set and Scalar Relativistic Effects on the Structure, Stability, and Reactivity of Small Copper Clusters**. *J. Braz. Chem. Soc.* 27(127-135), 2016. Citado na página 14.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2. ed. [S.l.]: Wiley-Vch, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 42.

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. *Physical Review*. 140, p.1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 15, 38 e 41.

KOOPMANS, A. T. **Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms**. *Physical*. 1, p.104, 1934. Citado na página 28.

KRYACHKO, E. S.; LUDENÁ, E. V. *Energy Density Functional Theory of Many- Electron Systems*. 1. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990. Citado na página 41.

KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. **Atomic and electronic structures of niobium clusters**. *Phys.Rev. B* 65(125403), 2002. Citado 6 vezes nas páginas 14, 53, 54, 55, 56 e 57.

KUTZELNIGG, W.; MORGAN, J. D. **Rates of convergence of the partial wave expansion of atomic correlation energies**. *J. Chem. Phys.* 96, 4484, 1992. Citado na página 14.

KÜMEL, H.; LÜHRMANN, K. H.; ZABOLITZKI, J. **Many-fermion theory in expS- (or coupled cluster) form**. *Phys. Rep.*36,1, 1978. Citado na página 14.

LEVINE, I. *Quantum Chemistry*. 5. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000. Citado na página 38.

LEVY, M. **Universal Variational Functionals of electron densities, first-order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the V-Representability Problem**. *PNAS*, 1979. Citado na página 40.

MARISCAL, M. M.; OVIEDO, O. A.; LEIVA, E. P. M. *Metal Clusters and Nanoalloys*. London: Springer, 2013. Citado na página 14.

MOLLER, C.; PLESSET, M. S. **Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems**. *Phys. Rev.*46,618, 1934. Citado na página 14.

MORGAN, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 1. ed. Brasil: Livraria da Física, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 39, 47, 48 e 49.

MULLIKEN, R. S. **A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities**. *J.Chem.Phys.*2,782, 1934. Citado na página 49.

NHAT, P. V.; NGAN, V. T.; NGUYEN, M. T. **A New Look at the Structure and Vibrational Spectra of Small Niobium Clusters and Their Ions**. *J. Phys. Chem. C* 114(13210-13218), 2010. Citado 6 vezes nas páginas 14, 53, 54, 55, 56 e 57.

NHAT, P. V. et al. **Electronic Structures, Vibrational and Thermochemical Properties of Neutral and Charged Niobium Clusters Nb_n , $n = 7 - 12$** . *J. Phys. Chem.A* 115(3523-3535), 2011. Citado 6 vezes nas páginas 14, 53, 54, 55, 56 e 57.

NHAT, P. V.; NGUYEN, M. T. **Structures, Spectra, and Energies of Nionium Clusters from Nb_{13} to Nb_{20}** . *J. Phys.Chem. A* 116(7405-7418), 2012. Citado na página 14.

PANSINI, F. N. N. *Conjunto de Bases Gaussianas Universal para Átomos de K até Kr*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, 2013. Vitória, 76pg. Citado na página 35.

- PARR, R. G.; YANG, W. *Density- Functional Theory of Atmos and Molecules*. 1. ed. New York: Oxford Science Publication, 1989. Citado 5 vezes nas páginas 41, 45, 47, 48 e 49.
- PEARSON, R. G. **Hard and Soft Acids and Bases**. *J.Am.Chem.Soc.*85(22),3533-3539, 1963. Citado na página 50.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy**. *Phys. Rev. B* 45, 13244, 1992. Citado na página 15.
- PURU, J. **Beyond the Periodic Table of Elements: The Role of Superatoms**. *J. Phys. Chem. Lett.* 4(1432-1442), 2013. Citado na página 14.
- REIF, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. EUA: Waveland Press, 2009. Citado na página 24.
- ROOTHAAN, C. C. J. **New Developments in Molecular Orbital Theory**. *Rev. Mod. Phys.*23, 1951. Citado 3 vezes nas páginas 14, 16 e 29.
- ROOTHAAN, C. C. J. **Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems**. *Rev. Mod. Phys.*32, 1960. Citado na página 16.
- SANDERSON, R. T. **Electronegativities in Inorganic Chemistry III** . *J.Chem.Educ.*31,238, 1954. Citado na página 49.
- SCHMIDT, M. et al. **General Atomic and Molecular Electronic Structure System** . *J. Comput. Chem.* 14, (1347-1363), 1993. Citado na página 15.
- SLATER, J. C. **The Theory of Complex Spectra**. *Phys. Rev.*34, 1929. Citado na página 19.
- THOMAS, L. H. **The Calculation of Atomic Fields**. *Proc.Camb.Phil.Soc.*23(542), 1927. Citado na página 37.
- VIANA, M. D. J.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de moléculas e Sólidos*. São Paulo: Livraria da Física, 2004. Citado na página 40.
- WANG, H.-Q. et al. **Structural, electronic and magnetic effects of Al-doped niobium clusters: a density functional theory study**. *J. Mol. Model* 18(2993-3001), 2011. Citado na página 14.
- WAVEFUNCTION. *Spartan*. 2017. Acesso em: 15 mar. 2017. Disponível em: <<http://www.wavefun.com/>>. Citado na página 48.