



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Informática
Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional

AVALIANDO POLINÔMIOS COMO NOVAS FUNÇÕES DE BASE PARA
CÁLCULOS QUÍMICO-QUÂNTICOS MOLECULARES

Mateus Alves de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional, UFPB, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Modelagem Matemática e Computacional.

Orientadores: Gerd Bruno da Rocha
Gabriel Aires Urquiza de
Carvalho

João Pessoa
Julho de 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

O48a Oliveira, Mateus Alves de.
Avaliando polinômios como novas funções de base para cálculo químico-quânticos moleculares / Mateus Alves de Oliveira. - João Pessoa, 2024.
110 f. : il.

Orientação: Gerd Bruno da Rocha.
Coorientação: Gabriel Aires Urquiza de Carvalho.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CI.

1. Polinômios. 2. Funções de base. 3. Hartree-Fock-Roothaan. 4. Orbitais do Tipo Polinomial.
I. Rocha, Gerd Bruno da. II. Carvalho, Gabriel Aires Urquiza de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 512.62(043)

Ata da Sessão Pública de Defesa de Dissertação de Mestrado de MATEUS ALVES DE OLIVEIRA, candidato ao título de Mestre em Modelagem Matemática e Computacional, realizada no dia 31 de julho de 2024.

1 Aos trinta e um dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e quatro, às 8h30, via
2 videoconferência, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para julgar o
3 Trabalho Final do discente MATEUS ALVES DE OLIVEIRA, vinculado a Universidade
4 Federal da Paraíba sob a matrícula nº 20221018283, candidato ao grau de Mestre em
5 “*Modelagem Matemática e Computacional*”, na linha de pesquisa “*Modelagem e Simulação*
6 *de Sistemas*”, do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional.
7 A comissão examinadora foi composta pelos professores Gerd Bruno da Rocha, Orientador e
8 Presidente da Banca; Gabriel Aires Urquiza de Carvalho, Coorientador; Hugo Leonardo Davi
9 de Souza Cavalcante, Examinador Interno ao Programa; e Marcelo da Silva Vieira,
10 Examinador Externo ao Programa. Dando início aos trabalhos, a Presidente da Banca
11 cumprimentou os presentes, comunicou a finalidade da reunião e passou a palavra ao
12 candidato para que fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de dissertação intitulado
13 “*AVALIANDO POLINÔMIOS COMO NOVAS FUNÇÕES DE BASE PARA CÁLCULOS*
14 *QUÍMICO-QUÂNTICOS MOLECULARES*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido
15 pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer: “*aprovado*”. Do ocorrido, eu, Gean
16 Paulo P. M. de Barros, secretário do Programa de Pós-Graduação em Modelagem
17 Matemática e Computacional (PPGMMC), lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e
18 pelos membros da Banca Examinadora.

João Pessoa, 31 de julho de 2024.

Gean Paulo Pereira Maurício de Barros
Secretário do PPGMMC
SIAPE 2326476

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Orientador (PPGMMC)

Prof. Dr. Gabriel Aires Urquiza de Carvalho
Coorientador (UFPE)

Prof. Dr. Hugo Leonardo Davi de S. Cavalcante
Examinador Interno ao Programa (PPGMMC)

Prof. Dr. Marcelo da Silva Vieira
Examinador Externo ao Programa (UEPB)

Documento assinado digitalmente

gov.br

GERD BRUNO DA ROCHA
Data: 07/08/2024 09:13:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente

gov.br

GABRIEL AIRES URQUIZA DE CARVALHO
Data: 05/08/2024 09:40:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente

gov.br

HUGO LEONARDO DAVI DE SOUZA CAVALCANTI
Data: 04/08/2024 12:54:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente

gov.br

MARCELO DA SILVA VIEIRA
Data: 05/08/2024 10:31:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGMMC/CI/UFPB como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIANDO POLINÔMIOS COMO NOVAS FUNÇÕES DE BASE PARA CÁLCULOS QUÍMICO-QUÂNTICOS MOLECULARES

Mateus Alves de Oliveira

Julho/2024

Orientadores: Gerd Bruno da Rocha

Gabriel Aires Urquiza de Carvalho

Programa: Modelagem Matemática e Computacional

A equação de Schrödinger, embora teoricamente capaz de calcular os estados quânticos eletrônicos em sistemas químicos, enfrenta limitações ao lidar com sistemas com mais de um elétron. A teoria de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) oferece uma abordagem aproximada para contornar essas limitações transformando o problema de resolver a equação de Schrödinger acoplada para N elétrons, em N problemas independentes para 1 elétron sujeito ao potencial nuclear não-linear Coulombiano, e a um campo médio devido às interações eletrônicas, com a adequação das soluções ao princípio de exclusão de Pauli. A implementação da teoria HFR requer o uso de funções de base, como os Orbitais do Tipo Gaussiana (GTOs). A forma analítica dos GTOs demanda o cálculo de exponenciais, tornando computacionalmente dispendiosa a avaliação de parâmetros como a densidade eletrônica. Este trabalho propõe uma inovação ao substituir os GTOs por Orbitais do Tipo Polinomial (PTOs), visando acelerar significativamente os cálculos químico-quânticos. A comparação entre as energias obtidas com PTOs e GTOs no átomo de Hélio e na molécula de H_2 foi realizada seguindo o teorema variacional, que orienta a busca por uma solução mais próxima da verdadeira. O objetivo foi contribuir para a eficácia e eficiência dos cálculos em química quântica e, potencialmente, influenciando positivamente diversas aplicações computacionais nesse campo. Foram testados 3 PTOs onde um deles obtido através de um estudo da Dinâmica Computacional de Fluidos (DCF) apresentou resultados excelentes tanto em eficiência computacional como em cálculo de energia.

Abstract of Dissertation presented to PPGMMC/CI/UFPB as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATING POLYNOMIALS AS NEW BASIS FUNCTIONS FOR MOLECULAR QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Mateus Alves de Oliveira

July/2024

Advisors: Gerd Bruno da Rocha

Gabriel Aires Urquiza de Carvalho

Program: Computational Mathematical Modelling

The Schrödinger equation, although theoretically capable of calculating electronic quantum states in chemical systems, faces limitations when dealing with systems with more than one electron. The Hartree-Fock-Roothaan (HFR) theory offers an approximate approach to overcome these limitations by transforming the problem of solving the coupled Schrödinger equation for N electrons into N independent problems for 1 electron subject to the nonlinear Coulomb nuclear potential and a mean field due to electronic interactions, with the solutions being adapted to the Pauli exclusion principle. The implementation of the HFR theory requires the use of basis functions, such as Gaussian Type Orbitals (GTOs). The analytical form of GTOs requires the calculation of exponentials, making the evaluation of parameters such as electron density computationally expensive. This work proposes an innovation by replacing GTOs with Polynomial Type Orbitals (PTOs), aiming to significantly accelerate quantum chemical calculations. The comparison between the energies obtained with PTOs and GTOs in the Helium atom and in the H_2 molecule was performed following the variational theorem, which guides the search for a solution closer to the true one. The objective was to contribute to the effectiveness and efficiency of calculations in quantum chemistry and, potentially, positively influence several computational applications in this field. Three PTOs were tested, and one of them obtained through a Computational Fluid Dynamics (CFD) study presented excellent results both in computational efficiency and in energy calculation.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xi
Lista de Abreviaturas	xii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Mecânica Quântica	5
2.1.1 Função de Onda	6
2.1.2 Operadores Quânticos	6
2.1.3 Valores de Medidas	8
2.1.4 Equação de Schrödinger	9
2.2 Partícula na caixa	11
2.3 Princípio variacional	14
2.3.1 Aplicação do princípio variacional	16
2.4 Método Hartree-Fock-Roothaan	24
2.4.1 Representação da Função de Onda	25
2.4.2 O Método Hartree-Fock-Roothaan na Prática	25
2.4.3 Contribuição de Roothaan	31
2.4.4 Self-Consistent-Field	33
2.5 Funções de Base em Química Quântica	37
2.5.1 Funções do Tipo Slater e Funções do Tipo Gaussianas	37
2.5.2 Base Mínima	39
2.5.3 Base Mínima	39
2.5.4 Bases Estendidas	40
2.6 PTOs	40

3 Metodologia	41
4 Resultados	42
4.1 Aplicações	42
4.1.1 Átomo de Hélio	42
4.1.2 Molécula de H ₂	51
4.2 Avaliando PTO's	55
4.2.1 PTO-1	55
4.2.2 PTO-2	60
4.2.3 PTO-3	64
4.2.4 Molécula de H ₂	67
4.2.5 Criação de um novo conjunto de funções de base	68
5 Conclusões	72
Referências Bibliográficas	74
A Cálculo das Integrais de Coulomb e das integrais dos elementos das	
Matrizes S, V e T - Wolfram Mathematica	78
B SCF - Python	84
C Custo Computacional - Python	88
D H2 PTO-3 - Python	90
E Simplex - Python	99

Lista de Figuras

2.1	Partícula numa caixa unidimensional de comprimento L	12
2.2	Níveis de energia	16
2.3	Regiões r_1 e r_2	22
2.4	Molécula de H_2	25
2.5	Construção da primeira matriz de Fock	34
2.6	Matriz X^\dagger	34
2.7	Iterações	35
2.8	Fluxograma HFR-SCF	36
2.9	Função do tipo Slater	38
2.10	Aproximando STO com uma gaussiana	38
2.11	Aproximando STO com três gaussianas	39
4.1	Sistema de coordenadas esféricas	44
4.2	Energia He	51
4.3	Energia H_2	55
4.4	Ajuste PTO-1 $n=0$	56
4.5	Ajuste PTO-1 $n=1$	56
4.6	Ajuste PTO-1 $n=2$	57
4.7	Ajuste PTO-1 $n=3$	57
4.8	Ajuste PTO-1 $n=4$	57
4.9	Ajuste PTO-1 $n=5$	57
4.10	Energia H_2 - PTO-1	59
4.11	Ajuste PTO-2 $n=1$	60
4.12	Ajuste PTO-2 $n=2$	60
4.13	Ajuste PTO-2 $n=5$	61
4.14	Ajuste PTO-2 $n=6$	61
4.15	Ajuste PTO-2 $n=10$	61
4.16	Ajuste PTO-2 $n=13$	61
4.17	Ajuste fino PTO-2 Φ_1	62
4.18	Energia H_2 - PTO-2	64
4.19	PTO-3 Φ_1	65

4.20 PTO-3 Φ_2	65
4.21 Energia H ₂ - PTO-3	67
4.22 PTO-3 (Parâmetros ajustados)	70

Lista de Tabelas

2.1	Alguns operadores quânticos(RESENDE [27], 2004).	8
2.2	Simbologia spin-orbital	26
4.1	Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base GTO	47
4.2	Integrais de repulsão elétron-elétron da molécula de H ₂ - Base GTO	52
4.3	Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base PTO-1	59
4.4	Custo computacional PTO-1 e PTO-2	60
4.5	Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base PTO-2	63
4.6	Custo computacional PTO-2	64
4.7	Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base PTO-3	66
4.8	Custo computacional PTO-3	67
4.9	Energias (E_{HF}) - Hélio e H ₂	67
4.10	Custo computacional PTO's - STO-3P - H ₂	68
4.11	Parâmetros STO-3P - H ₂	69

Lista de Símbolos

Ψ	Função de onda, p. 5
\hat{T}	Operador de energia cinética, p. 6
\hbar	Constante de Planck reduzida, p. 6
h	Constante de Planck, p. 6
∇^2	Operador Laplaciano, p. 6
\hat{H}	Operador Hamiltoniano, p. 7
∇	Gradiente, p. 7
$\langle $	bra, p. 8
$ \rangle$	ket, p. 8
\hat{O}	Operador arbitrário, p. 8
Ψ^*	Conjugado da função de onda Ψ , p. 13
E_1	Energia do estado fundamental, p. 13
Z	Número atômico, p. 15
ϵ_0	Constante de permissividade elétrica no vácuo, p. 16
e	Carga elementar, p. 16
T_e	Energia cinética dos elétrons, p. 16
T_n	Energia cinética dos núcleos, p. 16
V_{ne}	Energia potencial núcleo-elétron, p. 16
V_{ee}	Energia potencial elétron-elétron, p. 16
V_{nn}	Energia potencial núcleo-núcleo, p. 16
ϕ^{SLA}	Orbital do tipo Slater, p. 34
ϕ^G	Orbital do tipo Gaussiano, p. 34
ϕ^{CGF}	Orbital de composto por uma combinação de gaussianas contraídas, p. 35
E_{HF}	Energia Hartree, p. 47

Lista de Abreviaturas

DCF	Dinâmica Computacional de Fluidos, p.	59
HFR	Hartree-Fock-Roothaan, p.	22
HFR-SCF	Hartree-Fock-Roothaan Self Consistent Field, p.	27
HF-SCF	Hartree-Fock Self Consistent Field, p.	27
eV	Elétron-volts, p.	2
HF	Hartree-Fock, p.	1
He	Hélio, p.	3
H	Hidrogênio, p.	2
DFT	Teoria do Funcional da Densidade, p.	1
H ₂	Molécula formada por dois átomos de Hidrogênio, p.	3
GTOs	Orbitais Tipo Gaussiana, p.	2
PTOs	Orbitais Tipo Polinomial, p.	2
STOs	Orbitais Tipo Slater, p.	2

Capítulo 1

Introdução

Mecânica quântica é o ramo da física que estuda os fenômenos em dimensões atômicas ou subatômicas, como átomos, elétrons, prótons, moléculas, etc. Nessa área de estudo se destaca a função de onda, que é uma representação matemática de um estado quântico de um sistema. Tudo o que se deseja saber do estado quântico de um sistema é possível se obter através dela, incluindo detalhes sobre momento, posição e outras propriedades relevantes.

O método mais comum para descrever a distribuição eletrônica de um sistema molecular é através da equação de Schrödinger, que é uma equação matemática que após resolvida se obtém como resultado a função de onda. Apesar da equação de Schrödinger possibilitar, em princípio, o cálculo dos estados quânticos eletrônicos de qualquer sistema químico, na prática, a solução analítica para um sistema com mais de um elétron não é conhecida. Portanto, métodos aproximados, como a teoria de Hartree-Fock (HF) e a teoria do funcional da densidade (DFT), são amplamente utilizados. (VIANNA *et al.* [37], 2004).

A teoria de Hartree-Fock propõe aproximações que solucionam uma versão aproximada da equação original, gerando funções de onda multieletrônicas aproximadas que ainda fornecem previsões muito boas e convergem para o valor exato sobre as propriedades de sistemas químicos. (HELGAKER *et al.* [19], 2000).

Essa teoria postula que a função de onda multieletrônica pode ser expressa como uma matriz formada por N funções de 1 elétron. A teoria converte o problema de encontrar a solução para N elétrons em N problemas para 1 elétron. Cada uma dessas soluções individuais para 1 elétron incorporados na função de onda multieletrônica, representa os spin-orbitais que são uma representação matemática da função de onda de um elétron num sistema levando em consideração o seu spin. (COOK [11], 1998).

Cada spin-orbital do sistema é encontrado ao resolver uma equação eletrônica para 1 elétron, considerando um potencial médio obtido dos outros N-1 elétrons. Para simplificar o cálculo de forma matricial, cada spin-orbital, cuja forma é inicialmente desconhecida, é representado como uma combinação linear de funções. Cada uma

dessas funções, denominadas funções de base, é um elemento que representa a base e possuem formas analíticas conhecidas. Na implementação computacional da teoria HF, o objetivo é determinar as combinações lineares específicas que geram os spin-orbitais presentes na função de onda multieletrônica de menor energia. (SZABO e OSTLUND [34], 1996).

As funções de base desempenham um papel crucial nos cálculos de estrutura eletrônica em química quântica e a escolha apropriada delas é fundamental nesses métodos, pois formam uma base para a expansão da função de onda eletrônica. As funções de base podem ser escolhidas livremente, sujeitas a certos critérios tais como ter seu quadrado integrável, reproduzir com precisão propriedades moleculares importantes e equilíbrio de custo computacional e precisão.

Em geral, é sensato optar por funções de base que capturem a simetria do sistema. No caso de funções de onda para elétrons em moléculas individuais, por exemplo, é prático escolher funções de base centradas nos átomos e que se assemelhem aos orbitais atômicos derivados para o átomo de Hidrogênio (H) que possui uma componente radial multiplicada por uma componente angular. (ALCÁCER [1], 2007).

Uma família crucial de conjuntos de funções de base são os Orbitais Tipo Gaussiana (GTOs). São denominados assim porque a parte radial dos orbitais atômicos é composta por uma combinação linear de funções gaussianas primitivas. BOYS [8] (1950) propôs os GTOs, duas décadas após Slater introduzir os Orbitais Tipo Slater (STOs). Desde então, os GTOs foram amplamente desenvolvidos, gerando diversos conjuntos de funções de base e sendo implementados em várias aplicações computacionais de química quântica, notavelmente no *Gaussian*, possivelmente o software mais utilizado para estas aplicações no mundo. Embora a utilização das GTOs facilite o cálculo das integrais eletrônicas, sua forma analítica ainda envolve exponenciais, as quais tornam computacionalmente onerosa a avaliação de parâmetros como a densidade eletrônica. (LEVINE [21], 2013). (SANTOS [29], 2021).

A escolha adequada das funções de base determina a exatidão e a eficiência dos cálculos. No entanto, funções de base mais avançadas, como funções de base consistentes com a correlação eletrônica ou que levam em consideração efeitos relativísticos, são necessárias para descrever de maneira mais exata a densidade eletrônica em regiões críticas, como ligações químicas. (VIANNA *et al.* [37], 2004).

Além disso, há conjuntos de base específicos, como os conjuntos de base Pople, 6-31G ou 6-311G, que são desenvolvidos para lidar com diferentes tipos de moléculas e fornecer um equilíbrio entre exatidão e eficiência computacional. A proposta de utilizar Orbitais do Tipo Polinomiais (PTOs), que é a base para o desenvolvimento deste trabalho, já se mostraram eficazes frente às bases GTOs (como visto em LIU *et al.* [22] (2002), SANTOS [29] (2021) e DE CARVALHO [15] (2023)).

A principal dificuldade ao construir novas funções de base reside no equilíbrio

entre a exatidão dos cálculos e a eficiência computacional. As funções de base precisam ser suficientemente flexíveis para capturar com exatidão a distribuição eletrônica, especialmente em regiões críticas onde ocorrem interações importantes, como ligações químicas. No entanto, quanto mais complexa e detalhada a função de base, maior será o custo computacional dos cálculos. Além disso, há o desafio de garantir que as novas funções de base sejam transferíveis e aplicáveis a diferentes tipos de sistemas moleculares. Uma função de base que funciona bem para uma classe específica de moléculas pode não ser adequada para outra. Portanto, os pesquisadores enfrentam o desafio de desenvolver funções de base que sejam versáteis e aplicáveis a uma ampla gama de cenários químicos.

Outro aspecto crítico é a implementação eficiente das funções de base nos algoritmos de cálculos quânticos. O aumento da complexidade da função de base pode resultar em um aumento substancial no tempo de computação necessário para realizar os cálculos. Portanto, encontrar métodos computacionais eficientes para lidar com funções de base mais avançadas é uma parte essencial da pesquisa nessa área.

A pesquisa contínua busca superar esses desafios, explorando diferentes abordagens, como o desenvolvimento de métodos mais eficientes, a otimização de funções de base específicas para determinadas classes de moléculas e o uso de técnicas avançadas, como o DFT e métodos pós-Hartree-Fock.

Este trabalho visa explorar em detalhes as propriedades e benefícios da utilização de PTOs como uma alternativa para funções de base em cálculos químico-quânticos no átomo de Hélio (He) e na molécula formada por dois átomos de Hidrogênio (H₂). Ao destacar suas características distintas e vantagens sobre as funções gaussianas tradicionais, busca-se contribuir para o avanço contínuo na exatidão e aplicabilidade desses métodos computacionais essenciais para a compreensão dos sistemas químicos.

1.1 Objetivos

Substituir GTOs por PTOs pode acelerar significativamente o cálculo de orbitais moleculares e densidades eletrônicas, facilitando a visualização de dados para moléculas grandes.

Esse trabalho visa testar novas funções de base polinomiais para cálculos químico-quânticos, especificamente no método de Hartree-Fock, com o objetivo de obter resultados superiores aos obtidos com as bases atualmente utilizadas. Geralmente, empregam-se funções de base gaussianas que incluem exponenciais, resultando em alto custo computacional. O uso de uma base polinomial visa acelerar os cálculos. Além disso, será realizada uma comparação entre a energia do sistema obtida com PTOs e aquela obtida com GTOs após a aplicação do método no átomo de Hélio e na molécula de H₂. Essa comparação será guiada pelo princípio variacional que

impõe um limite para a energia do estado fundamental de um sistema indicando que a energia encontrada sempre será menor do que, ou igual à verdadeira. Em outras palavras, quanto menor a energia encontrada, melhor será o resultado. Os códigos desenvolvidos para as análises serão disponibilizados ao término do trabalho.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

O comportamento da matéria em nível atômico e molecular está fundamentado em princípios físicos e químicos que governam as interações entre partículas subatômicas. A física quântica, em particular, desempenha um papel crucial na descrição do movimento dos elétrons, enquanto a mecânica clássica é geralmente aplicada para modelar o movimento dos núcleos atômicos. Essas abordagens permitem prever e compreender uma ampla gama de fenômenos, desde a formação de ligações químicas até as propriedades macroscópicas dos materiais (ATKINS e PAULA [5], 2012). (LEVINE [20], 2012). (SZABO e OSTLUND [34], 1996). (MARTIN [23], 2018).. No entanto, a precisão dessas previsões depende do uso de modelos e métodos computacionais que considerem a complexidade dessas interações de forma adequada (QUINN [26], 2002). (SHAW e HILL [32], 2023).. Assim, a presente revisão teórica busca explorar os conceitos de química básica e os princípios fundamentais da física quântica, que são essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa, abordando desde a estrutura atômica até as interações intermoleculares (PERLT [25], 2021). (ATKINS *et al.* [4], 2018). (SHRIVER e ATKINS [33], 2003). (DA SILVA [14], 2019). (CARVALHO [9], 2014)..

2.1 Mecânica Quântica

(SCHRÖDINGER [31] (1926)) propôs uma equação que descreve o comportamento de sistemas quânticos e que é fundamental na física. Essa equação não pode ser deduzida a partir das leis clássicas, o fato é que seus resultados explicam as observações e medidas experimentais de partículas subatômicas como elétrons e fótons. A mecânica quântica é formulada em quatro postulados¹

¹A leitura dos trabalhos citados acima em especial o capítulo 3 do livro de (RESENDE [27] (2004)) foi de fundamental importância para a elaboração desta seção podendo conter partes semelhantes ou iguais ao texto do autor citado.

2.1.1 Função de Onda

O estado de uma partícula em um instante t que existe em uma única dimensão do espaço é caracterizado por uma função de onda complexa $\Psi(x, t)$. Ψ e suas derivadas em relação a x são contínuas, finitas e unívocas. BORN [7] (1926) postulou que a densidade de probabilidade $P(x, t)$ para encontrar a partícula em uma posição x e em um instante t é dada por

$$P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2. \quad (2.1)$$

Logo a probabilidade de encontrá-la numa região $[a, b]$ é dada por

$$\int_a^b P(x, t) dx. \quad (2.2)$$

Esse resultado é denominado “interpretação probabilística da função de onda”. Em qualquer intervalo que seja, é fundamental que a probabilidade seja real e positiva. Isso é assegurado por $|\Psi(x, t)|^2$. Como a probabilidade de encontrar a partícula em todo o espaço é 1, se $[a, b] = [-\infty, \infty]$, então.

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (2.3)$$

Dizemos que a função de onda que satisfaz (2.3) está normalizada. Isso garante que a partícula está em algum lugar do espaço, embora a posição exata seja incerta devido à natureza probabilística da mecânica quântica. Esta condição é necessária para determinar a amplitude da função de onda.

2.1.2 Operadores Quânticos

Com a função de onda de uma partícula podemos calcular a probabilidade de localizá-la em qualquer instante. Porém para calcular outras propriedades observáveis é necessário utilizar um operador linear que atua em funções que são de quadrado integrável. Para cada propriedade existe um operador que opera na função de onda.

Por exemplo, o operador de energia cinética (\hat{T}) é

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (2.4)$$

Onde \hbar é a constante de Planck reduzida^[2], m é a massa da partícula e ∇^2 é um operador diferencial denominado Laplaciano ou operador de Laplace que é igual a

² $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. E h é a constante de Planck $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ m² kg/s

soma das derivadas parciais de segunda ordem em cada variável da função³

$$\nabla^2[f(x, y, z)] = \frac{\partial^2[f(x, y, z)]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2[f(x, y, z)]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2[f(x, y, z)]}{\partial z^2}. \quad (2.5)$$

Seja

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad (2.6)$$

a função de onda que descreve o comportamento de uma partícula presa em uma caixa unidimensional, vejamos o que acontece quando (2.4) opera em (2.6)

$$\hat{T}[\Psi(x)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right]}{\partial x^2}, \quad (2.7)$$

$$\hat{T}[\Psi(x)] = \left(\frac{\hbar n \pi}{L \sqrt{2m}} \right)^2 \Psi(x). \quad (2.8)$$

O termo $\left(\frac{\hbar n \pi}{L \sqrt{2m}} \right)^2$ representa os autovalores associados à energia cinética do sistema. Isso implica que a energia cinética está quantizada e depende do número quântico n , que está relacionado aos diferentes estados de energia.

Quando um operador atua sobre uma função de onda, geralmente não se obtém imediatamente o valor correspondente da grandeza física a ele associado, como no caso de (2.8). Se, ao aplicar um operador a Ψ , obtermos uma constante multiplicada por Ψ , dizemos que Ψ é uma autofunção desse operador. Assim, se

$$\hat{T}[\Psi] = T\Psi, \quad (2.9)$$

Ψ é uma autofunção de \hat{T} , com T representando o autovalor. Quando isto ocorre, a energia cinética da partícula é bem determinada. Isso é evidente no caso do elétron descrito por (2.6).

Em seguida alguns operadores quânticos.

³Isso é válido apenas em coordenadas cartesianas, pois elas são homogêneas e retilíneas. Em coordenadas esféricas, que são curvilíneas, a expressão analítica do Laplaciano difere dessa formulação. Na verdade, mudanças no sistema de coordenadas impactam significativamente a forma do Laplaciano e de qualquer operador diferencial. A escolha adequada do sistema de coordenadas foi o que permitiu a Schrödinger resolver sua equação analiticamente para o átomo de hidrogênio.

Grandeza Clássica	Operador Quântico	Símbolo
Energia	$\frac{i\hbar\partial}{\partial t}$	\hat{E}
Energia Cinética	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$	\hat{T}
Energia Potencial	$V(x)$	\hat{V}
Hamiltoniano	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$	\hat{H}
Momento (1D)	$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$	\hat{p}_x
Momento (3D)	$-i\hbar\nabla$	$\vec{\hat{p}}$
Posição (1D)	x	\hat{x}
Posição (3D)	$\vec{r} = (x, y, z)^T$	$\vec{\hat{r}}$

Tabela 2.1: Alguns operadores quânticos (RESENDE [27], 2004).

2.1.3 Valores de Medidas

Como dito anteriormente, quando um operador atua em uma função de onda, geralmente não conseguimos obter imediatamente o valor exato da grandeza associada como em (2.8). Logo temos uma incerteza quanto ao seu valor exato.

Quando se mede um sistema nas mesmas condições, os valores obtidos nas medidas não necessariamente são iguais. Existem valores que se repetem mais do que outros, e os pesos das medidas manifestam experimentalmente a natureza probabilística dessas medições. Obtém-se um espectro de medidas onde cada grandeza do espectro possui uma probabilidade específica de ser medida.

Quando se aplica o operador, obtém-se os valores possíveis das grandezas. Ao realizar uma medida quântica, constrói-se um experimento, mede-se a grandeza e, para realizar outra medida, não é possível efetuar uma medição simultânea. É necessário reconstruir o experimento nas mesmas condições e realizar novamente a medida, repetindo quantas vezes forem necessárias para garantir a confiabilidade das medidas.

O postulado da medida afirma que, ao realizar uma medida seguida de outra, a função de onda colapsará para o mesmo estado observado anteriormente. No entanto, podemos calcular o valor mais provável, ou seja, o valor médio em termos estatísticos,

que é chamado de valor esperado.

Se tivermos uma função de onda normalizada

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = 1, \quad (2.10)$$

o valor esperado $\langle \hat{O} \rangle$ de uma grandeza associada a um operador \hat{O} é calculado usando a seguinte expressão:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{O} \Psi dx. \quad (2.11)$$

Ou seja, o valor esperado é igual à integral do produto (em todo o espaço) do conjugado da função de onda pela função de onda após ter o operador aplicado. No caso mais simples \hat{O} pode ser uma função $f(x)$, nesse caso

$$\hat{O}[\Psi] = f(x) \cdot \Psi. \quad (2.12)$$

Em geral o operador pode envolver operações mais complicadas como visto em (2.1).

2.1.4 Equação de Schrödinger

A evolução da função de onda de uma partícula em um sistema físico é determinada por uma equação diferencial proposta por Schrödinger. A equação de Schrödinger exprime que a energia total E de uma partícula, em termos de operadores atuando sobre a função de onda, é a soma da energia cinética com a potencial. Ela é escrita da seguinte forma

$$\hat{H}[\Psi] = \hat{E}\Psi, \quad (2.13)$$

$$(\hat{T} + \hat{V})[\Psi] = \hat{E}\Psi, \quad (2.14)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2[\Psi(x, t)] + V(x)[\Psi(x, t)] = i\hbar \frac{\partial[\Psi(x, t)]}{\partial t}, \quad (2.15)$$

onde i é a unidade imaginária. O operador \hat{V} que representa a energia potencial de interação que a partícula está sujeita numa dada situação física, variando, evidentemente, de um problema para outro. Se o movimento da partícula está restrito à coordenada x , a equação de Schrödinger se reduz à

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2[\Psi]}{\partial x^2} + V(x)[\Psi] = i\hbar \frac{\partial[\Psi]}{\partial t}. \quad (2.16)$$

A (2.15) é uma equação diferencial de derivadas parciais que tem, para cada potencial \hat{V} , uma infinidade de soluções. As soluções para cada problema são

limitadas pelas condições de contorno que Ψ e $\frac{\partial[\Psi]}{\partial x}$ devem obedecer, bem como pela condição de normalização (2.10) que regula as amplitudes das funções de onda. A (2.15) tem outra característica importante, ela é uma equação diferencial linear, pois os operadores e as funções são elevados à potência um. Uma propriedade importante das equações lineares é que a superposição de duas ou mais de suas soluções também é uma solução.

Equação de Schrödinger Independente do Tempo

Quando o potencial \hat{V} não varia no tempo, podemos resolver (2.15) fazendo uma separação de variáveis (técnica comum para resolver equações de derivadas parciais). Podemos reescrever

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t). \quad (2.17)$$

Essa separação nos permite derivar equações diferenciais para $\psi(x)$ e $\phi(t)$, levando à equação de Schrödinger independente do tempo, que descreve os estados estacionários do sistema. Agora, substituindo em (2.15) temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2[\psi(x)\phi(t)]}{\partial x^2} + V(x)[\psi(x)\phi(t)] = i\hbar \frac{\partial[\psi(x)\phi(t)]}{\partial t}. \quad (2.18)$$

Como \hat{V} não depende do tempo, podemos dividir ambos os lados da equação por $\psi(x)\phi(t)$

$$\frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2[\psi(x)]}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \right) = \frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{\partial[\phi(t)]}{\partial t}. \quad (2.19)$$

Mas

$$\frac{\partial^2[\psi(x)]}{\partial x^2} = \frac{d^2[\psi(x)]}{dx^2}, \quad (2.20)$$

e

$$\frac{\partial[\phi(t)]}{\partial t} = \frac{d[\phi(t)]}{dt}. \quad (2.21)$$

Então

$$\frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2[\psi(x)]}{dx^2} + V(x)[\psi(x)] \right) = \frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{d[\phi(t)]}{dt}. \quad (2.22)$$

O lado direito só depende de t enquanto que o lado esquerdo só depende de x . Para essa igualdade ser verdadeira para todo x e t , os dois lados devem ser iguais a

uma constante M .

$$\frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{d[\phi(t)]}{dt} = M, \quad (2.23)$$

$$\frac{d[\phi(t)]}{dt} = -\frac{iM}{\hbar} \phi(t). \quad (2.24)$$

$$\phi(t) = e^{-iM/h} = e^{-2\pi i M/h}, \quad (2.25)$$

pois

$$\frac{d[e^{-2\pi i M/h}]}{dt} = -\frac{iM}{\hbar} e^{-2\pi i M/h}. \quad (2.26)$$

Dessa forma, ψ é uma função oscilatória com frequência $\omega = M/h$. Mas, de acordo com de Broglie-Einstein, a frequência é dada por $\omega = E/h$, então $M = E$.

Igualando (2.19) à energia total do sistema E

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2[\psi(t)] + V(t)[\psi(t)] = E\psi(t). \quad (2.27)$$

Essa é a Equação de Schrödinger independente do tempo. O operador de energia total do sistema é chamado de Hamiltoniano do sistema denotado pela letra \hat{H} , assim,

$$\hat{H}[\psi(t)] = E\psi(t), \quad (2.28)$$

com

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}. \quad (2.29)$$

2.2 Partícula na caixa

Para encontrarmos a função de onda que descreve uma dada partícula devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo (2.28).

Vamos considerar um sistema fundamental, que consiste em uma partícula de massa m confinada entre duas paredes absolutamente intransponíveis separadas por uma distância L da qual não pode escapar. É o caso em que o elétron encontra-se em perfeito confinamento e sistema é conhecido como “partícula em uma caixa” ou “poço de potencial infinito”.

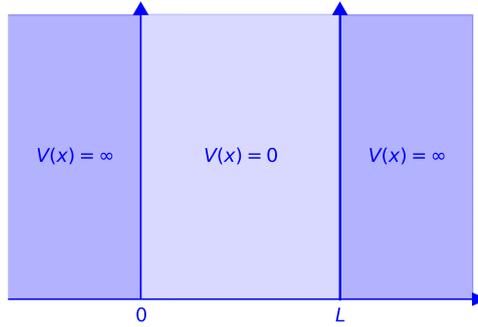


Figura 2.1: Partícula numa caixa unidimensional de comprimento L

Fonte: Própria. Inspirado em [ALCÁCER \[1\] \(2007\)](#).

A solução da equação para este sistema é simples e introduz vários conceitos importantes amplamente utilizados na ciência.

Seguindo a equação de Schrödinger, se fizermos a aplicação do operador Hamiltoniano na função de onda iremos obter a energia do sistema vezes a própria função de onda. Resolver a equação de Schrödinger consiste em encontrar a energia total E (autovalor) e a função de onda Ψ (autovetor). Para uma partícula de massa m que se move em uma dimensão com energia potencial $V(x)$. Então, dada a Equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2[\psi]}{dx^2} + V(x)[\psi] = E\psi, \quad (2.30)$$

iremos resolvê-la para o intervalo $0 < x < L$. Como

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 < x < L \\ \infty & \text{se } x \leq 0 ; x \geq L \end{cases}, \quad (2.31)$$

temos que resolver

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2[\psi]}{dx^2} = E\psi \quad (2.32)$$

$$\frac{d^2[\psi]}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi. \quad (2.33)$$

Tomemos

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (2.34)$$

Assim,

$$\frac{d^2[\psi]}{dx^2} = -k^2\psi. \quad (2.35)$$

Proposta de função de onda:

$$\psi(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx). \quad (2.36)$$

Substituindo (2.36) em (2.35)

$$\frac{d^2[\psi]}{dx^2} = \frac{d^2(A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx))}{dx^2}, \quad (2.37)$$

$$\frac{d^2[\psi]}{dx^2} = \frac{d(Ak\cos(kx) - Bk\sin(kx))}{dx}, \quad (2.38)$$

$$\frac{d^2[\psi]}{dx^2} = -Ak^2\sin(kx) - Bk^2\cos(kx). \quad (2.39)$$

Agora é preciso encontrar os valores das constantes A e B . Para isso iremos impor à função de onda as condições de contorno. Para $\psi(0) = 0$

$$\psi(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx) = 0, \quad (2.40)$$

$$A \cdot \sin(k \cdot 0) + B \cdot \cos(k \cdot 0) = 0, \quad (2.41)$$

$$A \cdot \sin(k \cdot 0) + B \cdot \cos(k \cdot 0) = 0, \quad (2.42)$$

$$B \cdot \cos(k \cdot 0) = 0, \quad (2.43)$$

$$B \cdot 1 = 0, \quad (2.44)$$

$$B = 0. \quad (2.45)$$

Então

$$\psi(x) = A \cdot \sin(kx). \quad (2.46)$$

Um produto é nulo se e somente se um dos fatores for nulo. Mas A não pode ser nulo pois a função passaria a ser nula para qualquer valor de x o que não pode acontecer já que no intervalo $0 < x < L$ a função é bem definida. Como A não pode ser zero, o seno tem que ser zero. Por tanto o argumento precisa ser múltiplo de π

$$\sin(\pi) = \sin(2\pi) = \sin(3\pi) = \sin(n\pi) = 0. \quad (2.47)$$

Agora de $\psi(L) = 0$, vem

$$\sin(kL) = 0 \rightarrow kL = n\pi \rightarrow k = \frac{n\pi}{L} \quad (2.48)$$

$$\psi_n(x) = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.49)$$

Pela condição de normalização (2.10) podemos facilmente calcular o valor de A

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = 1, \quad (2.50)$$

$$\int_0^L (A \cdot \sin(kx))^2 dx = 1, \quad (2.51)$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}, \quad (2.52)$$

$$\psi(x)_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \quad (2.53)$$

Como visto na equação 2.6

Por fim podemos determinar a energia

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (2.55)$$

$$E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}, \quad (2.56)$$

$$E = \frac{h^2 n^2 \pi^2}{2^2 \pi^2 2mL^2}, \quad (2.57)$$

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}. \quad (2.58)$$

2.3 Princípio variacional

Quando queremos calcular a energia do estado fundamental E_1 de um sistema descrito pelo Hamiltoniano \hat{H} , nem sempre é possível resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. Na literatura, a desigualdade⁴

$$E_1 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \equiv \langle \hat{H} \rangle. \quad (2.59)$$

é conhecida como princípio variacional. O valor esperado de \hat{H} sempre será maior do que ou igual à energia em seu estado fundamental. Claro que se Ψ for um dos estados excitados, claramente $\langle \hat{H} \rangle$ será maior que E_1 . Mas podemos nos aproximar

⁴A leitura do capítulo 7 do livro de GRIFFITHS [17] (1995), e do trabalho de ARRUDA [3] (2009), foi de fundamental importância para a elaboração desta seção que pode conter partes semelhantes ou iguais ao texto dos autores citados.

cada vez mais do verdadeiro valor de E_1 se escolhermos Ψ cada vez mais adequados. Quando Ψ for autofunção do estado fundamental, E_1 terá sido alcançado. Veremos a seguir se vale para qualquer Ψ .

Parte I

Podemos expandir Ψ em uma combinação linear das autofunções de \hat{H}

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n. \quad (2.60)$$

Com

$$\hat{H}[\Psi] = E_n \Psi. \quad (2.61)$$

Sendo Ψ_n normalizada,

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \left\langle \sum_m c_m \Psi_m \left| \sum_n c_n \Psi_n \right. \right\rangle \quad (2.62)$$

$$= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle. \quad (2.63)$$

Como as autofunções são ortonormalizadas

$$\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \begin{cases} 0 & \text{se } n \neq m \\ 1 & \text{se } n = m \end{cases}, \quad (2.64)$$

então,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2, \quad (2.65)$$

por tanto,

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (2.66)$$

Multiplicando por E_1

$$\sum_n E_1 |c_n|^2 = E_1. \quad (2.67)$$

Parte II

Agora,

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_m c_m \Psi_m \hat{H} \left[\sum_n c_n \Psi_n \right] \quad (2.68)$$

$$= \sum_m \sum_n c_m^* E_n c_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle \quad (2.69)$$

$$= \sum_n E_n |c_n|^2. \quad (2.70)$$

Conclusão

Comparando (2.67) com (2.70) podemos concluir que a energia no estado fundamental E_1 é a energia de menor valor pois se $n = 1$ então $\langle \hat{H} \rangle = E_1$, se $n > 1$ então $\langle \hat{H} \rangle \geq E_1$, por tanto,

$$E_1 \leq \langle \hat{H} \rangle, \quad (2.71)$$

como representado na figura abaixo

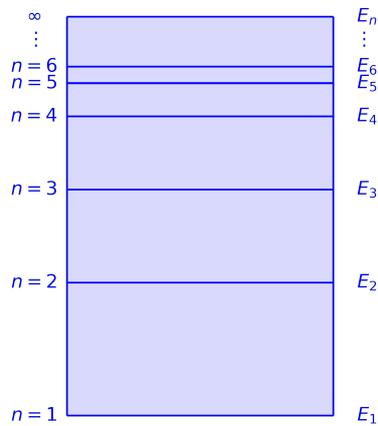


Figura 2.2: Níveis de energia

2.3.1 Aplicação do princípio variacional

O operador Hamiltoniano contendo os operadores de energia cinética e potencial para um sistema de M núcleos e N elétrons, é definido como

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\
& + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \tag{2.72}
\end{aligned}$$

Onde, i denota um elétron e A denota um núcleo, e

$\sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2$: É o termo que representa a energia cinética associada ao movimento dos elétrons (T_e);

$\sum_{A=1}^M \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2$: É o termo que representa a energia cinética associada ao movimento dos núcleos. M_A é a massa do núcleo A (T_n);

$\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{r_{iA}}$: É o termo que representa a interação elétron-núcleo, onde Z_A é a carga do núcleo A e r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A (V_{ne});

$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$: É o termo que representa a energia potencial de Coulomb repulsiva entre os elétrons i e j , onde r_{ij} é a distância entre eles (V_{ee});

$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$: É o termo que representa a interação núcleo-núcleo, onde Z_A e Z_B são as cargas dos núcleos A e B , respectivamente, e R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B (V_{nn}).

Assim,

$$\hat{H} = -T_e - T_n - V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}. \tag{2.73}$$

O átomo de Hélio em seu estado neutro é formado por dois prótons e dois nêutrons em seu núcleo e por dois elétrons lhes orbitando. Como os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos podemos aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite separar os movimentos dos elétrons e dos núcleos em escalas de tempo distintas. Nesta aproximação, resolve-se a equação de Schrödinger para os elétrons com os núcleos fixos, obtendo-se uma Superfície de Energia Potencial. Posteriormente, os movimentos dos núcleos, que são tratados como partículas clássicas, são resolvidos levando em conta sua energia cinética e a repulsão entre eles, que entram na equação de Schrödinger nuclear. Assim o Hamiltoniano para o átomo de Hélio será composto pelos operadores de energia cinética dos elétrons (T_e), o potencial atrativo núcleo-elétron (V_{ne}) e a energia de repulsão elétron-elétron (V_{ee})

(GRIFFITHS [17], 1995).

$$\hat{H} = -Te - V_{ne} + V_{ee}, \quad (2.74)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{12}} \right). \quad (2.75)$$

Tentaremos calcular a energia eletrônica do átomo de Hélio em seu estado fundamental E_1 . O resultado representa a quantidade de energia necessária para arrancar ambos os elétrons do átomo. A energia necessária para se remover os dois elétrons de um átomo do Hélio em seu estado fundamental é medida em laboratório com grande exatidão (TECHNOLOGY [35] (2024)) tendo como resultado

$$E_1 = -79.005155 \text{ eV (elétrons-volts)}. \quad (2.76)$$

Esse é o valor que desejamos encontrar como resultado. Diferente do átomo de Hidrogênio, o Hélio não tem solução analítica exata, o grande problema é calcular a energia de repulsão elétron-elétron. Então já que V_{ee} causa problemas, vamos começar o ignorando, fingir que ele não existe. Também vamos desconsiderar o princípio de exclusão de Pauli o qual estabelece que dois férmions idênticos não podem permanecer simultaneamente no mesmo estado quântico. (ALCÁCER [1], 2007).

Dessa maneira \hat{H} se divide em dois Hamiltonianos hidrogenoides independentes com carga $+2e$,

$$h(r_1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r_1}, \quad (2.77)$$

$$h(r_2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r_2}. \quad (2.78)$$

Como tentativa usaremos a função de onda do átomo de Hidrogênio em seu estado fundamental

$$\Psi_{(1,0,0)}(r_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{Z}{a}}^3 2e^{-Zr_1/a} \quad (2.79)$$

e

$$\Psi_{(1,0,0)}(r_2) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{Z}{a}}^3 2e^{-Zr_2/a}. \quad (2.80)$$

A solução será o produto das funções de onda

$$\Psi_{(1,0,0)}(r_1, r_2) = \Psi_{(1,0,0)}(r_1)\Psi_{(1,0,0)}(r_2), \quad (2.81)$$

$$\Psi_{(1,0,0)}(r_1, r_2) = \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\sqrt{\frac{Z}{a}} \right)^3 2e^{-Zr_1/a} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\sqrt{\frac{Z}{a}} \right)^3 2e^{-Zr_2/a} \right) \quad (2.82)$$

$$\Psi_{(1,0,0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)}. \quad (2.83)$$

Para $Z = 2$

$$\Psi_{(1,0,0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\pi} \frac{8}{a^3} e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)}. \quad (2.84)$$

Sabemos que

$$\hat{H} [\Psi_{(1,0,0)}] = E\Psi_{(1,0,0)}. \quad (2.85)$$

Para o Hidrogênio

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2\pi} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z}{r}. \quad (2.86)$$

Assim

$$-\frac{\hbar}{2\pi} \nabla^2 [\Psi_{(1,0,0)}] (r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{Z}{r} [\Psi_{(1,0,0)}] (r) = E\Psi_{(1,0,0)}(r), \quad (2.87)$$

$$(2.88)$$

e

$$\Psi_{(1,0,0)}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a}. \quad (2.89)$$

Então

$$\hat{H} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a} \right] = E \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a} \right]. \quad (2.90)$$

Após fazer os devidos cálculos chegamos a

$$E_n = -Z^2 \frac{e^2}{2an}, \quad (2.91)$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{n} 13,6eV. \quad (2.92)$$

Ou seja

$$\hat{H} \left[\Psi_{(1,0,0)} \right] = -13,6 \frac{Z^2}{n} \Psi_{(1,0,0)}. \quad (2.93)$$

Agora aplicando \hat{H} ao átomo de Hélio, ignorando V_{ee}

$$\hat{H} \left[\Psi_{(1,0,0)}(r_1, r_2) \right] = h(r_1) \left[\Psi(r_1, r_2)_{(1,0,0)} \right] + h(r_2) \left[\Psi(r_1, r_2)_{(1,0,0)} \right], \quad (2.94)$$

$$\hat{H} \left[\Psi_{(1,0,0)}(r_1, r_2) \right] = 13,6 \cdot 4 \cdot \Psi(r_1, r_2)_{(1,0,0)} + 13,6 \cdot 4 \cdot \Psi(r_1, r_2)_{(1,0,0)}, \quad (2.95)$$

$$\hat{H} \left[\Psi_{(1,0,0)}(r_1, r_2) \right] = -109 \cdot \Psi(r_1, r_2)_{(1,0,0)}. \quad (2.96)$$

$$E_1 = -109eV. \quad (2.97)$$

Ao negligenciarmos o termo de repulsão eletrônica podemos perceber uma grande diferença entre esse resultado e a energia experimental (2.76). Um erro de 37.97% mas já é um primeiro passo.

Calculando V_{ee} (fixando r_1)

Agora vamos aplicar o princípio variacional para calcular

$$\hat{H} [\Psi] = (8E_1 + V_{ee})\Psi. \quad (2.98)$$

Dessa forma

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int \int \frac{dV_1 dV_2 \Psi^* V_{ee} \Psi}{r_{12}}. \quad (2.99)$$

Substituindo (2.84)

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int \int dV_1 dV_2 \frac{\frac{1}{\pi} \frac{8}{a^3} e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)} \frac{1}{\pi} \frac{8}{a^3} e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)}}{r_{12}}, \quad (2.100)$$

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \int dV_1 dV_2 \frac{e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)} e^{-\frac{2}{a}(r_1+r_2)}}{r_{12}}, \quad (2.101)$$

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \int dV_1 dV_2 \frac{e^{-\frac{4}{a}(r_1+r_2)}}{r_{12}}. \quad (2.102)$$

Por conveniência a integral será calculada em coordenadas esféricas⁵. Além disso vamos calcular primeiro dV_2 , para isso vamos fixar r_1 e orientar o sistema de

⁵Em 4.1.1 será dada uma ênfase maior na importância da mudança do sistema de coordenadas e como é feito.

coordenadas r_2 de tal maneira que o eixo polar fique ao longo de r_1 .

$$I_2 = \int dV_2 \frac{e^{-\frac{4}{a}r_2}}{r_{12}}, \quad (2.103)$$

$$I_2 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{4}{a}r_2}}{r_{12}} r_2^2 \sin(\theta_2) dr_2 d\theta_2 d\phi_2, \quad (2.104)$$

$$I_1 = \int I_2 dV_1, \quad (2.105)$$

$$I_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty I_2 r_1^2 \sin(\theta_1) dr_1 d\theta_1 d\phi_1. \quad (2.106)$$

I_2 : A integral em ϕ_2 é trivial, 2π

$$I_2 = 2\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{4}{a}r_2}}{r_{12}} r_2^2 \sin(\theta_2) dr_2 d\theta_2. \quad (2.107)$$

E pela lei dos cossenos

$$r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2)}. \quad (2.108)$$

Então

$$I_2 = 2\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{4}{a}r_2}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2)}} r_2^2 \sin(\theta_2) dr_2 d\theta_2, \quad (2.109)$$

$$I_2 = 2\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \left(\frac{\sin(\theta_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2)}} \right) e^{-\frac{4}{a}r_2} r_2^2 dr_2 d\theta_2. \quad (2.110)$$

Fazendo

$$u = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\theta_2), \quad (2.111)$$

$$du = 2r_1r_2 \sin(\theta_2) d\theta_2, \quad (2.112)$$

$$\frac{du}{2r_1r_2} = \sin(\theta_2) d\theta_2. \quad (2.113)$$

Assim

$$(r_1 - r_2)^2 \leq u \leq (r_1 + r_2)^2. \quad (2.114)$$

$$I_2 = 2\pi \int_0^\infty \int_{(r_1-r_2)^2}^{(r_1+r_2)^2} \frac{1}{2r_1r_2\sqrt{u}} du e^{-\frac{4}{a}r_2r_2^2} dr_2, \quad (2.115)$$

$$I_2 = 2\pi \int_0^\infty \frac{\sqrt{u}}{r_1r_2} \Big|_{(r_1-r_2)^2}^{(r_1+r_2)^2} e^{-\frac{4}{a}r_2r_2^2} dr_2, \quad (2.116)$$

$$I_2 = 2\pi \int_0^\infty \frac{[(r_1+r_2) - |r_1-r_2|]}{r_1r_2} e^{-\frac{4}{a}r_2r_2^2} dr_2. \quad (2.117)$$

Há duas regiões, uma onde $r_1 > r_2$ e outra onde $r_1 < r_2$:

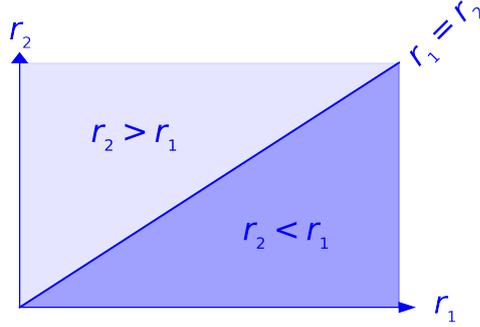


Figura 2.3: Regiões r_1 e r_2

$$|r_1 - r_2| = \begin{cases} r_1 - r_2 & \text{se } r_2 < r_1 \\ -r_1 + r_2 & \text{se } r_2 > r_1 \end{cases}, \quad (2.118)$$

$$r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| = \begin{cases} 2r_2 & \text{se } r_2 < r_1 \\ 2r_1 & \text{se } r_2 > r_1 \end{cases} \quad (2.119)$$

$$I_2 = 2\pi \int_0^{r_1} \frac{[2]}{r_1} e^{-\frac{4}{a}r_2r_2^2} dr_2 + 2\pi \int_{r_1}^\infty \frac{[2]}{r_2} e^{-\frac{4}{a}r_2r_2^2} dr_2, \quad (2.120)$$

$$I_2 = 4\pi \left(\int_0^{r_1} \frac{r_2^2}{r_1} e^{-\frac{4}{a}r_2r_2^2} dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-\frac{4}{a}r_2r_2^2} dr_2 \right). \quad (2.121)$$

Utilizando métodos de integração como por exemplo o método de integração por partes

$$\int u dv = uv - \int v du, \quad (2.122)$$

e usando o Wolfram Mathematica para auxiliar neste cálculo

```
FullSimplify[
  Assuming[a > 0,
    4 Pi (Integrate[r2^2/r1*Exp[-4 r2/a], {r2, 0, r1}] +
```

```

Integrate[r2*Exp[-4 r2/a], {r2, r1, Infinity}]
]
]

```

Temos como resultado

$$I_2 = \frac{a^2 e^{-\frac{4r_1}{a}} \pi \left(a \left(-1 + e^{\frac{4r_1}{a}} \right) - 2r_1 \right)}{8r_1}. \quad (2.123)$$

Então

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int dV_1 \frac{a^2 e^{-\frac{4r_1}{a}} \pi \left(a \left(-1 + e^{\frac{4r_1}{a}} \right) - 2r_1 \right)}{8r_1}, \quad (2.124)$$

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{8}{\pi a^3} \right) \int dV_1 \frac{e^{-\frac{4r_1}{a}} \left(-1 + e^{\frac{4r_1}{a}} - 2r_1 \right)}{r_1}, \quad (2.125)$$

$$\langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{2e^2}{a^3 \pi^2 \epsilon_0} \right) \int dV_1 \frac{1 - e^{-\frac{4r_1}{a}} - 2r_1 e^{-\frac{4r_1}{a}}}{r_1}. \quad (2.126)$$

Até aqui foram destacados os principais pontos para se entender como chegamos a tal resultado, então de maneira análoga a integral acima é calculada obtendo como resultado

$$\langle V_{ee} \rangle = -\frac{5}{2} E_1 = 34eV. \quad (2.127)$$

Então

$$\langle \hat{H} \rangle = -109eV + 34eV = -75eV \quad (2.128)$$

Um resultado bem melhor, agora temos um erro de 5.07%.

Calculando V_{ee} (blindagem nuclear)

Podemos fazer ainda melhor. Na aplicação anterior consideramos que os elétrons não interagem de forma alguma. Então ao invés de ignorar esse fato vamos considerar que cada elétron tem uma densidade de carga negativa que blindo o núcleo. Então o outro elétron percebe uma carga nuclear efetiva Z_{eff} . Se tratarmos Z_{eff} como um parâmetro variacional podemos utilizar uma função teste mais realista. Dessa forma podemos calcular a derivada

$$\frac{d\langle \hat{H} \rangle}{dZ}, \quad (2.129)$$

para encontrar um valor de Z_{eff} que minimize $\langle \hat{H} \rangle$. Fazendo isso encontramos $Z_{eff} = 1.69$. Isso significa que o elétron protege um pouco o núcleo reduzindo sua carga de $+2e$ para $+1.69e$. Se utilizarmos esse valor para Z_{eff} o resultado é

$$\langle \hat{H} \rangle = -77.5eV. \quad (2.130)$$

Agora estamos a menos de 2% de distância do valor correto. E se utilizarmos funções de onda teste mais complexas e com mais parâmetros ajustáveis chegaremos ainda mais próximo do verdadeiro valor de energia de ionização.

2.4 Método Hartree-Fock-Roothaan

A teoria de Hartree-Fock desempenha um papel muito importante na química computacional, sendo uma ferramenta amplamente utilizada para calcular a função de onda eletrônica de sistemas atômicos ou moleculares.

O Método de Hartree-Fock, o mais simples entre os métodos *ab initio* e que foi um dos primeiros a serem desenvolvidos, utiliza do princípio variacional para minimizar a energia do sistema e calcular a função de onda. Cada elétron é tratado como independente, considerando sua interação com os campos gerados pelos núcleos e pela média dos outros N-1 elétrons. Dessa forma a correlação eletrônica é negligenciada, resultando em uma subestimação da repulsão eletrônica. (VIANNA *et al.* [37], 2004).

Como mencionado anteriormente, em situações envolvendo sistemas complexos, não é possível se obter a forma analítica da equação de Schrödinger, sendo necessário a aplicação de algumas aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer utilizada na seção anterior, leva em consideração que os elétrons se movem significativamente mais rapidamente que os núcleos, assim, desprezando a energia cinética dos mesmos.

O método de Hartree-Fock foi inicialmente proposto por Douglas Hartree, que aproximou a função de onda de muitos elétrons como o produto das funções de onda individuais de cada elétron. Vladimir Fock reformulou essa abordagem, considerando o caráter antissimétrico das funções de onda dos elétrons, originando o método de Hartree-Fock (HARTREE [18] (1928), FOCK [16] (1930)).

Clemens Roothaan fez uma contribuição significativa ao aprimorar o método, resultando no Método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Este método representa cada orbital como uma combinação linear de funções de base, resolvendo o problema de maneira matricial e eficiente do ponto de vista computacional (ROOTHAAN [28] (1951)).

2.4.1 Representação da Função de Onda

A função de onda eletrônica e a energia do sistema dependem explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares. O Método de Hartree-Fock utiliza uma representação em forma de produto de funções monoelétrônicas, conhecidas como spin-orbitais, que são antissimétricas e normalizadas.

A antissimetria, imposta pelo princípio de exclusão de Pauli, leva à representação da função de onda como um determinante de spin-orbitais.

2.4.2 O Método Hartree-Fock-Roothaan na Prática

No caso do átomo de Hidrogênio, o Hamiltoniano possui apenas dois termos: a energia cinética do elétron e o potencial atrativo núcleo-elétron. Com apenas esses dois termos, a equação de Schrödinger apresenta solução analítica. No entanto, para qualquer outro átomo ou molécula, um terceiro termo surge: o potencial repulsivo elétron-elétron⁶.

Molécula de H₂

Vamos considerar a molécula de H₂.

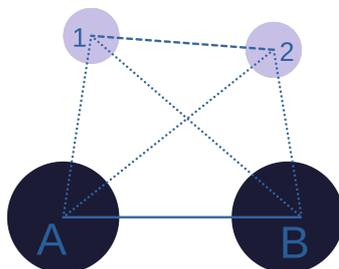


Figura 2.4: Molécula de H₂

Na figura acima as letras A e B representam os núcleos e os números 1 e 2 representam os elétrons. A linha contínua representa a distância entre os núcleos, a linha pontilhada representa a distância entre os elétrons e os núcleos e a linha tracejada representa a distâncias entre os elétrons.

O Hamiltoniano para essa molécula será

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.131)$$

⁶A leitura do livro de SZABO e OSTLUND [34] (1996) foi de fundamental importância para a elaboração desta seção que pode conter partes semelhantes ou iguais ao texto dos autores citados.

Para ficar de uma forma simplificada podemos determinar

$$h(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} \right), \quad (2.132)$$

O termo que leva em consideração a energia cinética do elétron 1 e sua atração com os núcleos. Analogamente para o elétron 2

$$h(2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} \right). \quad (2.133)$$

Dessa maneira o Hamiltoniano será

$$\hat{H} = h(1) + h(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \quad (2.134)$$

$h(1)$ e $h(2)$ são relativamente fáceis de serem resolvidos, porém o terceiro termo representa um desafio substancial, sendo assim necessário recorrermos a métodos aproximados como o método de HFR para determinar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. No entanto, ao invés de resolver diretamente o termo em questão, o HFR tenta o contornar, procurando representar a interação de forma aproximada.

O Método proposto por Douglas Hartree adota uma abordagem que pressupõe a função de onda global do sistema como o produto de funções de onda monoelétrônicas, isto é,

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \psi_i^\alpha(x_1) \psi_j^\beta(x_2) \dots \psi_k^\beta(x_n). \quad (2.135)$$

Essa aproximação, conhecida como aproximação orbital ou de campo central, considera a função de onda global como uma combinação das funções de onda individuais.

Simbologia:

spin-orbital
$\psi_i^\alpha(x_1)$ o elétron x_1 está no orbital i e tem spin α
$\psi_i^\beta(x_2)$ o elétron x_2 está no orbital i e tem spin β

Tabela 2.2: Simbologia spin-orbital

Porém esta representação da função de onda está incorreta, pois não considera o princípio da exclusão de Pauli. A forma correta de representá-los proposta por Vladimir Fock é

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \psi_a^\alpha(x_1)\psi_a^\beta(x_2)\cdots\psi_z^\beta(x_n) - \\ &- \psi_a^\alpha(x_2)\psi_a^\beta(x_1)\psi_b^\alpha\cdots\psi_z^\beta(x_n) + \cdots \end{aligned} \quad (2.136)$$

Em termos simples, quando dois elétrons ocupam o mesmo orbital espacial, é obrigatório que eles possuam spins diferentes. Não é permitido ter dois elétrons com spin α ou dois elétrons com spin β no mesmo orbital. Portanto, é necessário incorporar essa condição à função de onda total.

Nesta forma antissimétrica, o termo de sinal oposto cancela o primeiro termo quando trocamos a posição do elétron 1 com a do elétron 2, se os spins forem iguais, anulando a função de onda, e assim a probabilidade deste estado.

Esta é a representação correta da função de onda, levando em consideração o princípio de Pauli.

Determinante de Slater

Uma maneira sistemática de construir este produto antissimétrico para um estado de n elétrons foi proposta por John Slater na forma de um determinante. Este determinante deve ser montado corretamente para representar adequadamente a antissimetria da função de onda. Cada linha no determinante representa um elétron, enquanto cada coluna representa um orbital

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_i^\alpha(x_1) & \psi_j^\beta(x_1) & \cdots & \psi_k^\beta(x_1) \\ \psi_i^\alpha(x_2) & \psi_j^\beta(x_2) & \cdots & \psi_k^\beta(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_i^\alpha(x_n) & \psi_j^\beta(x_n) & \cdots & \psi_k^\beta(x_n) \end{vmatrix}. \quad (2.137)$$

Colunas: spin-orbitais(i,j,...,k)

Linhas: elétrons(x_1, x_2, \dots, x_n)

Para um sistema de dois elétrons

$$\Psi = (2^{-1/2}) \begin{vmatrix} \psi_i^\alpha(x_1) & \psi_i^\beta(x_1) \\ \psi_i^\alpha(x_2) & \psi_i^\beta(x_2) \end{vmatrix} = (2^{-1/2})[\psi_i^\alpha(x_1)\psi_i^\beta(x_2) - \psi_i^\beta(x_1)\psi_i^\alpha(x_2)]. \quad (2.138)$$

Para a molécula de H₂

$$\begin{aligned}
\Psi &= (2^{-1/2}) \begin{vmatrix} 1s\alpha(x_1) & 1s\beta(x_1) \\ 1s\alpha(x_2) & 1s\beta(x_2) \end{vmatrix} \\
&= (2^{-1/2}) [1s\alpha(x_1)1s\beta(x_2) - 1s\beta(x_1)1s\alpha(x_2)]. \quad (2.139)
\end{aligned}$$

Vamos imaginar que tenhamos dois elétrons num mesmo orbital com o mesmo spin

$$\begin{aligned}
\Psi &= (2^{-1/2}) \begin{vmatrix} 1s\alpha(x_2) & 1s\alpha(x_2) \\ 1s\alpha(x_1) & 1s\alpha(x_1) \end{vmatrix} \\
&= (2^{-1/2}) [1s\alpha(x_2)1s\alpha(x_1) - 1s\alpha(x_2)1s\alpha(x_1)] \quad (2.140)
\end{aligned}$$

$$= 0. \quad (2.141)$$

Dessa forma quando se tem dois elétrons num mesmo orbital com o mesmo spin a função de onda é nula, e assim, fica demonstrado o resultado mais famoso do princípio de Pauli como uma decorrência da regra de antissimetria de Fermi-Dirac.

Operador de Fock

No método de Hartree-Fock (HF), a função de onda global é uma combinação de funções de onda monoelétrônicas. Nesse contexto, introduzimos um operador denominado operador de Fock

$$f(1)\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1), \quad (2.142)$$

que atua sobre cada função de onda individual. Com isso, obtemos uma energia individual que, na prática, é designada como a energia do orbital.

O operador de Fock surge naturalmente quando desejamos calcular a energia de um sistema [SCHIFF \[30\] \(1969\)](#). Vamos começar considerando a função de onda $\Psi = \psi(1)\psi(2)\cdots\psi(n)$ a função de onda de um sistema com n elétrons e vamos calcular $\langle H \rangle$

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle &= \int \dots \int \Psi H \Psi dV_1 dV_2 \dots dV_n, \\
\langle H \rangle &= \int dV_1 \dots dV_n \psi^*(1) \dots \psi^*(n) \cdot \\
&\quad \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots + \frac{1}{r_{1n}} \right) \right] \psi(1) \dots \psi(n) + \\
&\quad \vdots \\
&+ \int dV_1 \dots dV_n \psi^*(1) \dots \psi^*(n) \cdot \\
&\quad \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{n1}} + \frac{1}{r_{n2}} + \dots + \frac{1}{r_{nn-1}} \right) \right] \psi(1) \dots \psi(n), \\
\langle H \rangle &= \int dV_1 \dots dV_n \psi^*(1) \dots \psi^*(n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] \psi(1) \dots \psi(n) + \\
&+ \int dV_1 \dots dV_n \psi^*(1) \dots \psi^*(n) \left[\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots + \frac{1}{r_{1n}} \right) \right] \psi(1) \dots \psi(n) + \\
&\quad \vdots \\
&+ \int dV_1 \dots dV_n \psi^*(1) \dots \psi^*(n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \right] \psi(1) \dots \psi(n) + \\
&+ \int dV_1 \dots dV_n \psi^*(1) \dots \psi^*(n) \left[\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{n1}} + \frac{1}{r_{n2}} + \dots + \frac{1}{r_{nn-1}} \right) \right] \psi(1) \dots \psi(n), \\
\langle H \rangle &= \int dV_1 \psi^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] \psi(1) + \int dV_1 \psi^*(1) \cdot \\
&\quad \cdot \left[\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\int \frac{\psi(2)^* \psi(2)}{r_{12}} dV_2 + \int \frac{\psi(3)^* \psi(2)}{r_{13}} dV_3 + \dots + \int \frac{\psi^*(n) \psi(2)}{r_{1n}} dV_n \right) \right] \psi(1) + \\
&\quad \vdots \\
&+ \int dV_n \psi^*(n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \right] \psi(n) + \int dV_n \psi^*(n) \left[\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\int \frac{\psi(1)^* \psi(1)}{r_{n1}} dV_1 + \right. \right. \\
&+ \left. \left. \int \frac{\psi(2)^* \psi(2)}{r_{n2}} dV_2 + \dots + \int \frac{\psi^*(n-1) \psi(n-1)}{r_{nn-1}} dV_{n-1} \right) \right] \psi(n), \\
\langle H \rangle &= \int dV_1 \psi^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq 1} \int \frac{|\psi(j)|^2}{r_{1j}} dV_j \right] \psi(1) + \\
&\quad \vdots \\
&+ \int dV_n \psi^*(n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq n} \int \frac{|\psi(j)|^2}{r_{nj}} dV_j \right] \psi(n).
\end{aligned}$$

O operador Fock é constituído de 3 termos

$$f(1) = h(1) + 2 \sum_m J_m(1) - \sum_m K_m(1). \quad (2.143)$$

O primeiro termo

$$h(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}}\right), \quad (2.144)$$

é o termo que leva em consideração a energia cinética do elétron e sua atração com os núcleos.

O segundo termo é o somatório de operadores J . Neste operador está a integral de Coulomb média

$$J_m(1)\psi_a(1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(2)^* \psi_m(2) dr. \quad (2.145)$$

Esse operador considera a interação coulombiana do elétron com a densidade eletrônica total da molécula ($\psi_m(2)^* \psi_m(2) dr$).

O termo

$$\hat{V}_{troca} = - \sum_m K_m(1), \quad (2.146)$$

está associado com a anti-simetria da função de onda. É o somatório de operadores K . Neste operador está a integral de troca

$$K_m(1)\psi_a(1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_m(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(2)^* \psi_a(2) dr. \quad (2.147)$$

Este operador representa o efeito da “repulsão de Pauli” na interação de Coulomb entre os elétrons. Dizemos que é um operador para as interações de troca. Ele apareceria no cálculo da energia do sistema de n elétrons apresenta anteriormente se tivéssemos considerado o princípio de Pauli no mesmo.

Agora podemos reescrever o operador de Fock:

$$\hat{f}\psi_a(1) = h(1)\psi_a(1) + \sum_m \{2J_m(1) - K_m(1)\}\psi_a(1). \quad (2.148)$$

Resolução da Equação de Hartree-Fock

A abordagem para resolver a equação de Hartree-Fock é através do Método do Campo Autoconsistente de Hartree-Fock (HF-SCF). Neste método, fornecemos uma estimativa inicial para a função de onda. Essa função é incorporada ao cálculo, ajustada iterativamente e resulta em uma nova função aprimorada que proporciona uma energia para o sistema. Esta nova função é novamente integrada ao cálculo, gerando uma função ainda mais refinada. Se repete esse processo até que o cálculo atinja a convergência (o fluxograma apresentado posteriormente [2.8](#) deixará uma

melhor compreensão sobre a aplicação do método).

2.4.3 Contribuição de Roothaan

Apesar da abordagem autoconsistente resolver o método HF, dessa maneira não é muito eficiente. É bastante exigente computacionalmente, mesmo para computadores avançados.

Em 1951, Clemens Roothaan apresentou uma alternativa para abordar esse problema. Ele sugeriu expressar a função de onda como uma combinação linear de orbitais atômicos, assemelhando-se a uma média ponderada de alguns orbitais atômicos

$$\Psi_m = \sum_i c_i \phi_i. \quad (2.149)$$

Ψ_m é a função de onda global do sistema no estado quântico m . ϕ_i são os orbitais atômicos e c_i são seus respectivos coeficientes de ponderação (peso).

Cada orbital atômico é referido como uma base. Assim, a função de onda para a molécula, em relação a cada spin-orbital molecular, é descrita como uma combinação linear dessas bases, onde cada base representa um orbital atômico.

A proposta de Roothaan é a seguinte: o orbital molecular resulta da combinação linear de orbitais atômicos.

Na Aproximação de Roothaan na teoria de Hartree-Fock, as equações de Roothaan são tratadas de forma matricial. Assim a resolução da equação de Fock é abordada como uma operação matricial

$$Fc = Sc\varepsilon, \quad (2.150)$$

onde F é a matriz Fock em que cada elemento é uma integral onde o operador de Fock opera sobre um orbital atômico

$$F_{oo'} = \int \phi_o(x_o) f(x'_o) \phi_{o'}(x'_o) d\tau. \quad (2.151)$$

S é a matriz de sobreposição, onde cada elemento é integral de sobreposição de um orbital atômico

$$S_{oo'} = \int \phi_o(x_o) \phi_{o'}(x'_o) d\tau. \quad (2.152)$$

Seja $s_{oo'}$ os elementos dessa matriz. Para $o = o'$ o valor será igual a 1 pois quando os orbitais são iguais há cem por cento de sobreposição.

Para $i \neq j$, $0 \leq s_{ij} \leq 1$. Será igual a 0 quando forem ortogonais pois não tem

sobreposição e entre 0 e 1 quando não forem ortogonais e diferentes.

$$c = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1K} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{K1} & c_{K2} & \cdots & c_{KK} \end{bmatrix}, \quad (2.153)$$

c é a matriz dos coeficientes, o número de linhas é igual à quantidade de funções de base do sistema e cada coluna é um conjunto de coeficientes para cada orbital.

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{bmatrix}, \quad (2.154)$$

ε representa a matriz de energia onde as energias individuais de cada orbital são determinadas pelos elementos ao longo da diagonal principal.

Como a função de onda é descrita como uma combinação linear dos orbitais atômicos (2.149), a equação de Hartree-Fock (2.142) (para um determinado spin-orbital) será ajustada para

$$f(x_o) \sum_i C_{om} \phi_o(x_o) = \varepsilon_a \sum_i C_{om} \phi_o(x_o); \quad (2.155)$$

Multiplicando pela base (orbital atômico)

$$\phi_o(x_o) f(x_o) \sum_i C_{om} \phi_o(x_o) = \phi_o(x_o) \varepsilon_a \sum_i C_{om} \phi_o(x_o); \quad (2.156)$$

Colocando a base dentro do somatório

$$\sum_{o=1}^{N_b} C_{om} \int \phi_o(x_o) f(x_o) \phi_o(x_o) = \varepsilon_a \sum_{o=1}^{N_b} C_{om} \int \phi_o(x_o) f(x_o) \phi_o(x_o); \quad (2.157)$$

A integral do lado esquerdo é o elemento da matriz de Fock e do lado direito é a integral da matriz de sobreposição

$$\sum_{o=1}^{N_b} F_{oo'} C_{om} = \varepsilon_a \sum_{o=1}^{N_b} S_{o'o} C_{om}. \quad (2.158)$$

Para a molécula de H₂ por exemplo, o modelo matricial ficará da seguinte maneira:

$$\psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2, \quad (2.159)$$

$$\psi_2 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2, \quad (2.160)$$

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_a & 0 \\ 0 & \varepsilon_b \end{bmatrix}, \\ \begin{bmatrix} f_{11}c_{11} + f_{12}c_{21} & f_{11}c_{12} + f_{12}c_{22} \\ f_{21}c_{11} + f_{22}c_{21} & f_{21}c_{12} + f_{22}c_{22} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \varepsilon_a c_{11} + s\varepsilon_a c_{21} & \varepsilon_b c_{12} + s\varepsilon_b c_{22} \\ \varepsilon_a c_{21} + s\varepsilon_a c_{11} & \varepsilon_b c_{22} + s\varepsilon_b c_{12} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Obtendo assim 4 equações de Roothaan

$$f_{11}c_{11} + f_{12}c_{21} = \varepsilon_a c_{11} + s\varepsilon_a c_{21}, \quad (2.161)$$

$$f_{21}c_{11} + f_{22}c_{21} = \varepsilon_a c_{21} + s\varepsilon_a c_{11}, \quad (2.162)$$

$$f_{11}c_{12} + f_{12}c_{22} = \varepsilon_b c_{12} + s\varepsilon_b c_{22}, \quad (2.163)$$

$$f_{21}c_{12} + f_{22}c_{22} = \varepsilon_b c_{22} + s\varepsilon_b c_{12}. \quad (2.164)$$

2.4.4 Self-Consistent-Field

A solução das equações de Roothaan é obtida através do método autoconsistente que funciona da seguinte maneira:

I- Define-se as funções de base (2.149) (que são o conjunto de orbitais atômicos que será utilizado);

II- Calcula-se as integrais da repulsão elétron-elétron e as integrais dos elementos das matrizes S , T e V ;

III- Define-se os coeficientes (chute inicial) para calcular a primeira matriz de iteração Coulumbiana G ;

IV- Calcula-se a primeira matriz de Fock F ;

V- Constrói-se a matriz transformação adjunta X^\dagger ⁷;

VI- Entra-se no método autoconsistente.

A maneira como são executados os passos 1, 2 e 3 são explicados detalhadamente

⁷A matriz X^\dagger , que desempenha um papel fundamental na ortogonalização e normalização do conjunto de funções de base. Vale destacar que, neste contexto, o conjunto de funções de base utilizado não precisa ser ortonormal. Isso ocorre porque a escolha da base depende diretamente da geometria nuclear em consideração.

Em geral, a utilização de uma base não ortonormal conduz a uma equação de autovalores generalizada, na qual a matriz de overlap S aparece explicitamente. No entanto, é possível transformar essa equação generalizada em uma equação de autovalores convencional, onde a matriz de overlap é substituída por uma matriz identidade. Para isso, utiliza-se a matriz de transformação X^\dagger , que ortonormaliza a base original.

Este passo é crucial pois permite a aplicação de técnicas estabelecidas de álgebra linear para a resolução da equação de autovalores.

no capítulo 4 onde é feita uma aplicação do método no átomo de Hélio. A seguir lhes apresento alguns diagramas que podem ajudar a entender melhor como são feitos os passos 4, 5 e 6.

Primeira matriz de Fock

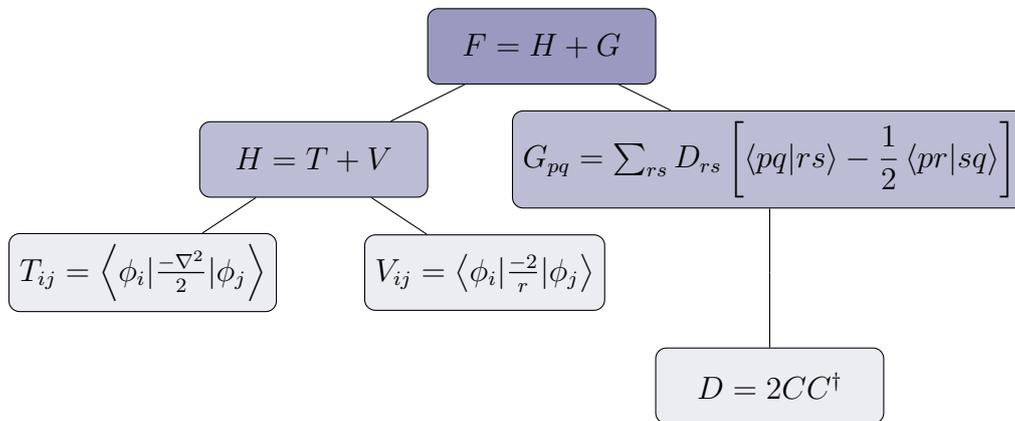


Figura 2.5: Construção da primeira matriz de Fock

A matriz F é igual a soma da matriz Hamiltoniana (\hat{H}) com a matriz iteração de Coulomb (G). A matriz \hat{H} por sua vez é igual a soma da matriz de energia cinética T com a matriz de potencial nuclear V onde seus elementos são integrais com seus respectivos operadores como pode ser observado acima. E os elementos da matriz de iteração eletrônica (G) são obtidos através das integrais de repulsão elétron-elétron e da matriz de densidade eletrônica D que por sua vez é obtida através da matriz dos coeficientes C .

Matriz transformação

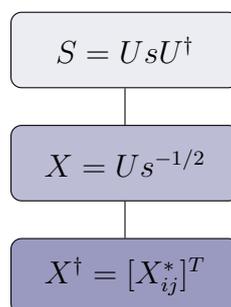


Figura 2.6: Matriz X^\dagger

A matriz X^\dagger é a matriz conjugada transposta da matriz transformação X . E para se obter a matriz $X = U s^{-1/2}$ basta diagonalizar a matriz de sobreposição S . O resultado será a matriz s (que são seus autovalores) e a matriz U (que são seus autovetores).

Iterações

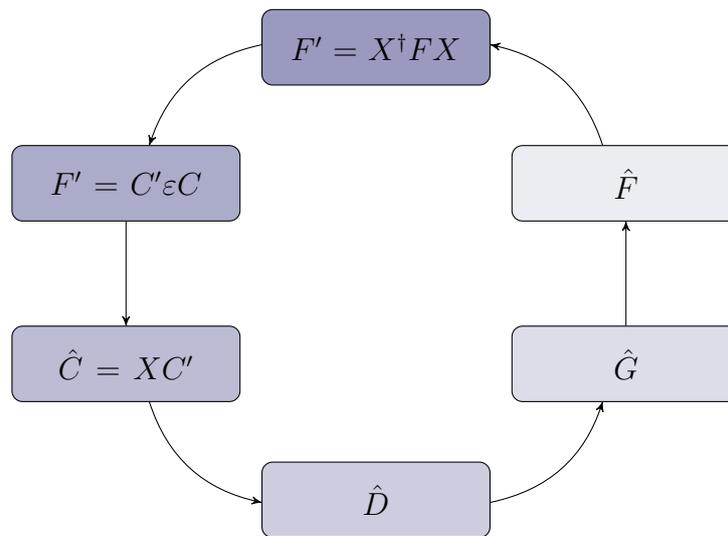


Figura 2.7: Iterações

Cada iteração do método de Hartree-Fock será feita da seguinte maneira:

- Calcula-se a matriz F' ;
- Faz-se a diagonalização da matriz F' que irá retornar as primeiras energias ε dos orbitais e novos coeficientes C' que representam os coeficientes de cada orbital;
- Aplica-se a matriz transformação X para obter novos coeficientes;
- Calcula-se uma nova matriz densidade \hat{D} ;
- Calcula-se uma nova matriz de interação eletrônica \hat{G} ;
- Calcula-se uma nova matriz de Fock \hat{F} .

Essa foi a primeira iteração obtendo uma primeira energia do sistema. Em seguida se repete o procedimento obtendo uma nova energia. Isso é feito até a energia convergir.

Método autoconsistente

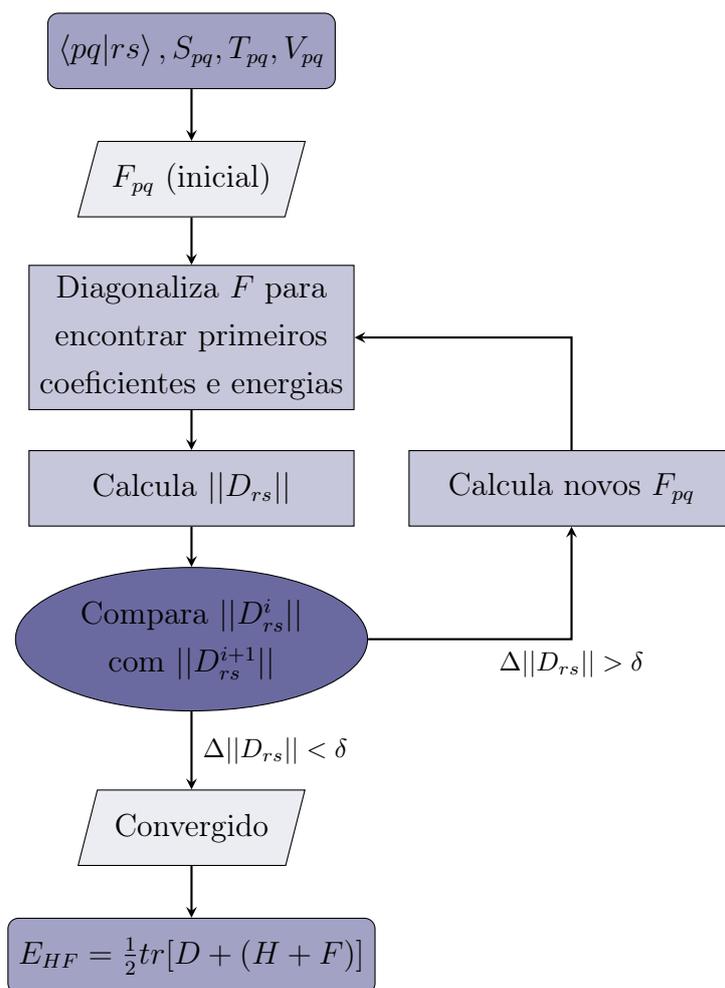


Figura 2.8: Fluxograma HFR-SCF

Após definir a base, calcula-se as integrais de repulsão elétron-elétron e as integrais dos elementos das matrizes S , T e V . Com isso é possível calcular a primeira matriz de Fock (F). Em seguida entra-se no método autoconsistente onde com essa primeira matriz de Fock é possível determinar uma primeira estimativa de energia faz-se uma iteração gerando uma nova estimativa de energia. Se a diferença entre a norma da matriz densidade D da iteração atual com a norma da matriz D da iteração anterior for menor que um certo δ pré-estabelecido, significa que a energia convergiu. No entanto, isso não costuma acontecer, então é feita outra iteração gerando um novo valor de energia onde se verifica novamente a diferença da norma da matriz D . Esse processo é repetido até atingir a convergência. Após a convergência é calculada a energia Hartree do sistema $E_{HF} = \frac{1}{2}tr[D + (H + F)]$.

2.5 Funções de Base em Química Quântica

Orbitais atômicos são as soluções da equação de Schrödinger quando aplicada em um átomo e no caso de moléculas são chamados de orbitais moleculares. Esses orbitais são funções de onda que representam as propriedades de um elétron.

A aplicação do método Hartree-Fock-Roothaan se inicia com a escolha adequada das funções de base. A exatidão dos cálculos está diretamente relacionada com essa escolha. Se usássemos um número infinito de funções de base o resultado seria uma energia igual bem próxima da verdadeira⁸. Porém devido as limitações computacionais fica estritamente inviável a utilização de uma quantidade enorme de funções de base. Para se ter uma ideia o número de integrais de dois elétrons a serem calculadas será aproximadamente igual a k^4 sendo k a quantidade de funções de base. Por tanto é preciso escolher adequadamente o tipo e a quantidade de funções.

2.5.1 Funções do Tipo Slater e Funções do Tipo Gaussianas

Muitos estudos foram feitos para que se encontrasse funções matemáticas que representassem bem os orbitais, atualmente as mais utilizadas são as funções do tipo Slater (STO)

$$\phi^{SLA}(r) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta r}, \quad (2.165)$$

e as funções do tipo Gaussianas (GTO)

$$\phi^G(\alpha) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha r^2}. \quad (2.166)$$

⁸Até o limite de Hartree-Fock, mesmo utilizando uma base extensa, o método Hartree-Fock não consegue capturar toda a correlação eletrônica. Para obter uma aproximação mais precisa da energia real, é necessário recorrer a métodos mais sofisticados, como a Interação de Configuração, Møller-Plesset e Coupled Clusters.

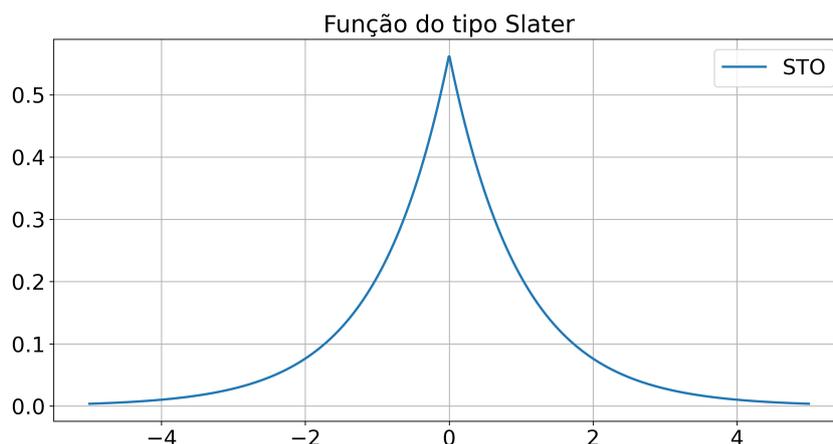


Figura 2.9: Função do tipo Slater

As STOs representam muito bem orbitais atômicas para problemas de até dois átomos, porém se torna inviável sua utilização para sistemas com mais de dois núcleos devido à complexidade do cálculo das integrais de repulsão elétron-elétron. Esse problema é agravado pela forma das integrais de dois elétrons, que dependem de quatro funções de base. Essas funções podem estar centradas em diferentes átomos, o que gera a necessidade de calcular integrais distribuídas em vários centros. A complexidade está relacionada, em parte, à dependência radial dessas funções de base, tornando impossível encontrar soluções analíticas para sistemas com três ou mais centros nucleares. Por isso se faz necessária a utilização de funções gaussianas que a princípio não se parecem nada com uma STO

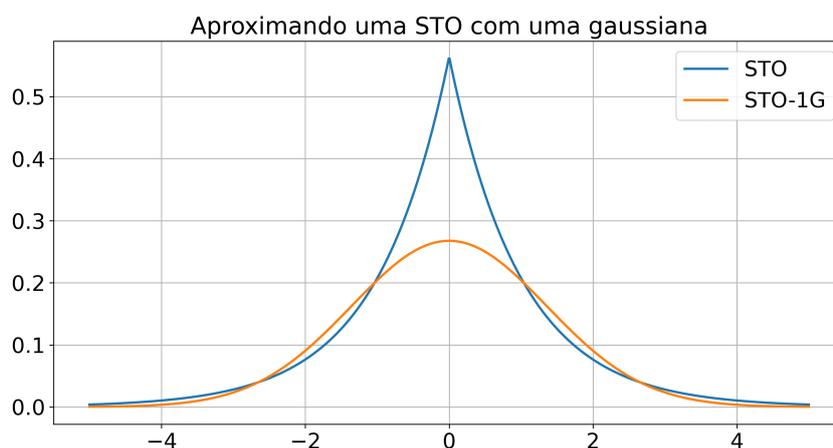


Figura 2.10: Aproximando STO com uma gaussiana

porém é possível fazer uma combinação linear de gaussianas

$$\phi^{CGF}(r) = \sum_n d_n \phi_n^{GF}(\alpha), \quad (2.167)$$

que faz com que se tenha uma função muito bem ajustada⁹:

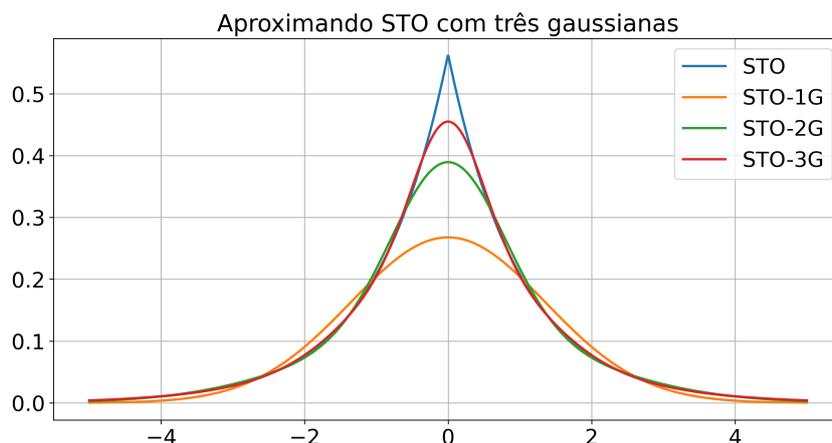


Figura 2.11: Aproximando STO com três gaussianas

E como o produto de funções gaussianas resultam em uma gaussiana simples, isso facilita o cálculo das integrais.

2.5.2 Base Mínima

Na teoria seria possível utilizar infinitas funções de base para representar um orbital mas como na prática é totalmente inviável devido o custo computacional é preciso determinar uma base mínima para cada sistema, essas bases são denominadas single-zeta(SZ). A base SZ consiste em utilizar uma primitiva para cada função de base para cada orbital, por exemplo no caso do Hidrogênio (H) e do Hélio (He) utiliza-se uma função de base pois possui apenas o orbital $1s$. Para o Oxigênio (O) e o Neônio (Ne) a base mínima são 5 funções ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$).

2.5.3 Base Mínima

Na teoria, seria possível utilizar infinitas funções de base para representar um orbital, mas, na prática, isso seria inviável devido ao custo computacional. Por isso, é necessário determinar uma base mínima para cada sistema, conhecida como single-zeta (SZ). Uma base mínima refere-se ao uso de uma única função de base para cada orbital atômico preenchido no átomo neutro. Por exemplo, no caso do Hidrogênio (H), que possui apenas um elétron no orbital $1s$, basta incluir uma função de base para esse orbital. Já para átomos como Oxigênio (O) ou Neônio (Ne), a base mínima incluiria funções de base para os orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, totalizando cinco funções de base.

⁹A notação STO-1G significa que se está utilizando uma gaussiana para representar uma STO, STO-2G utiliza-se duas gaussianas e assim sucessivamente.

O single-zeta (SZ) caracteriza-se por utilizar o mínimo possível de funções de base e também o mínimo de primitivas, ou seja, cada função de base é representada por uma única primitiva. No entanto, essas duas quantidades são conceitos distintos: o número de funções de base refere-se aos orbitais representados, enquanto a quantidade de primitivas refere-se à maneira como essas funções de base são construídas.

2.5.4 Bases Estendidas

Também temos as bases double-zeta(DZ) que se usa o dobro de bases mínimas para cada orbital e permite que as propriedades do sistema seja melhor descrita. As triple-zeta(TZ) usa o triplo de bases mínimas porém sua utilização é inviável pois se tem um custo computacional muito elevado. Também existem as bases split-valence(SV) que é uma base econômica, nela se utiliza o dobro de bases mínimas para os orbitais mais importantes e a base mínima para os demais¹⁰.

2.6 PTOs

Para determinar se uma função é adequada para se tornar uma nova função de base, inicialmente avalia-se sua quadrado-integrabilidade e sua capacidade de parametrizar o sistema de forma satisfatória. Se a função apresentar um ajuste satisfatório, verifica-se a viabilidade de calcular integrais de sobreposição, repulsão elétron-elétron, entre outros. Caso seja possível, o próximo passo é incorporá-las ao método HFR-SCF, seguido pela comparação dos resultados com os de bases existentes.

A obtenção de dois PTOs pode ser realizada por meio de uma abordagem intuitiva utilizando a expansão em série de Taylor, como será demonstrado posteriormente. Um terceiro PTO mais promissor surge a partir de um estudo de hidrodinâmica de partículas, conforme indicado por LIU *et al.* [22] (2002). Neste contexto, DE CARVALHO [15] (2023) evidenciou a obtenção de um ótimo ajuste, enquanto SANTOS [29] (2021) demonstrou resultados excelentes.

¹⁰A leitura do capítulo 9 do livro de ATKINS e PAULA [5] (2012), do trabalho de MORGON e CUSTÓDIO [24] (2001), do capítulo 3 do trabalho de TELLO [36] (2016) bem como da seção 3.2 o trabalho de AZZOLINI [6] (2016) foi de fundamental importância para a elaboração desta seção que pode conter partes semelhantes ou iguais ao texto dos autores citados.

Capítulo 3

Metodologia

No desenvolvimento deste trabalho, inicialmente, foram revisadas as bases teóricas relacionadas à equação de Schrödinger, à teoria de Hartree-Fock, e às funções de base, com foco nos Orbitais Tipo Gaussiana e nos Orbitais do Tipo Polinomial. A revisão bibliográfica permitiu uma compreensão aprofundada das limitações práticas da equação de Schrödinger e das vantagens oferecidas pela teoria de HF como uma abordagem aproximada.

A escolha de substituir as GTOs por PTOs foi fundamentada na busca por eficiência computacional, considerando a natureza polinomial dos PTOs em contraste com o custo computacional envolvido nas exponenciais das GTOs. A comparação entre essas duas bases foi justificada pelo objetivo de acelerar os cálculos químico-quânticos, especialmente no método de HF.

Foi feita a implementação prática do método Hartree-Fock-Roothaan, utilizando as PTOs como funções de base. Foram realizados cálculos preliminares, com ênfase na avaliação das energias e na comparação com os resultados obtidos usando GTOs. A escolha de testar diferentes PTOs (PTO-1, PTO-2, PTO-3) permitiu explorar a adequação dessas funções para diferentes aplicações, considerando a complexidade das integrais de repulsão elétron-elétron. No que diz respeito aos resultados, observou-se que todos os PTOs apresentaram um ajuste excelente permitindo assim a criação de um novo conjunto de funções de base.

Os códigos desenvolvidos em *python* e *Wolfram Mathematica* deste trabalho estarão disponibilizados nos apêndices.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Aplicações

4.1.1 Átomo de Hélio

A seguir, apresento um exemplo da aplicação do método Hartree-Fock-SCF para o átomo de Hélio. Os resultados serão utilizados posteriormente para comparação com os resultados obtidos mediante a utilização de uma base polinomial.

É importante destacar que ao fazermos a aplicação do método de HF iremos obter como resultado a energia do sistema expressa em unidades de Hartree (energia Hartree (E_{HF})). Assim a energia experimental do átomo de Hélio medida em elétron-volts (2.76) precisa ser convertida. O fator de conversão é

$$1E_{eV} = \frac{1}{27.211370} E_{HF}. \quad (4.1)$$

Dessa forma, seguindo o princípio variacional, a energia que desejamos obter para o átomo de Hélio em seu estado fundamental é $E_{HF} = -2.903388$.

Será utilizada uma base double-zeta (3-21G). Nesta configuração, a primeira função é composta por duas primitivas gaussianas, enquanto a segunda função é constituída por uma. Este exemplo será dado de forma mais didática e detalhada a fim de proporcionar um melhor entendimento sobre a aplicação do método [1].

O código utilizado para se calcular as integrais do item II e o código utilizado para implementar o método autoconsistente do item VI estão disponíveis nos apêndices A e B respectivamente.

¹A leitura do capítulo 7 do livro de ALCÁCER [1] (2007), do capítulo 3 do trabalho de DA SILVA [13] (2014), bem como do trabalho de ALEXANDER [2] (2012) foi de fundamental importância para a elaboração desta seção que pode conter partes semelhantes ou iguais ao texto dos autores citados.

I- Escolha das bases

A base foi obtida no site <https://www.basissetexchange.org/> onde tem disponível conjuntos de funções de bases para o sistema que se deseja estudar.

```
#-----  
# Basis Set Exchange  
# Version v0.9.1  
# https://www.basissetexchange.org  
#-----  
#   Basis set: 3-21G  
# Description: 3-21G Split-valence basis set  
#       Role: orbital  
#       Version: 1 (Data from Gaussian 09)  
#-----
```

BASIS ‘‘ao basis’’ SPHERICAL PRINT

#BASIS SET: (3s) -> [2s]

```
He   S  
      0.1362670000E+02      0.1752298718E+00  
      0.1999350000E+01      0.8934823465E+00  
He   S  
      0.3829930000E+00      1.0000000
```

END

Assim

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 13.626700, & d_1 &= 0.175230, \\ \alpha_2 &= 1.999350, & d_2 &= 0.893482, \\ \alpha_3 &= 0.3829930, & d_3 &= 1.000000,\end{aligned}$$

$$\phi_1 = d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_1 r^2} + d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_2 r^2}, \quad (4.2)$$

$$\phi_2 = d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_3 r^2}. \quad (4.3)$$

II- Construção das matrizes S , T e V e cálculo das integrais de repulsão elétron-elétron

Cálculo das integrais da matriz de sobreposição S , da matriz de energia cinética T , da matriz de atração elétron-núcleo V , e da interação elétron-elétron V_{ijkl}

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i \phi_j d\tau, \quad (4.4)$$

$$T_{ij} = \langle \phi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \phi_j \rangle = \int \phi_i \frac{-\nabla^2[\phi_j]}{2} d\tau, \quad (4.5)$$

$$V_{ij} = \langle \phi_i | \frac{-2}{r} | \phi_j \rangle = \int \phi_i \frac{-2}{r} \phi_j d\tau. \quad (4.6)$$

O domínio D das variáveis x, y, z no sistema de coordenadas cartesianas é

$$D_x = D_y = D_z = [-\infty, +\infty].$$

Enquanto que no sistema de coordenadas esféricas é

$$D_r = [0, \infty], \quad D_\theta = [0, \pi], \quad D_\rho = [0, 2\pi].$$

Por isso é conveniente fazermos uma mudança no sistema de coordenadas das funções e dos operadores a fim de simplificar os cálculos passando de cartesianas para esféricas

$$\phi(x, y, z) \rightarrow \phi(r, \theta, \rho),$$

e

$$\nabla^2[\phi(x, y, z)] \rightarrow \nabla^2[\phi(r, \theta, \rho)].$$

com

$$x = r \sin(\theta) \cos(\rho), \quad y = r \sin(\theta) \sin(\rho), \quad z = r \cos(\theta).$$

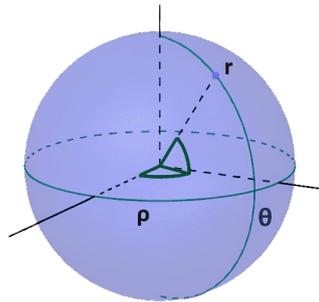


Figura 4.1: Sistema de coordenadas esféricas

Onde

$$\int dV \phi(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x, y, z) dx dy dz = \quad (4.7)$$

$$\int dV \phi(r, \theta, \rho) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \phi(r, \theta, \rho) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\rho, \quad (4.8)$$

e

$$\nabla^2[\phi(x, y, z)] = \frac{\partial^2[\phi]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2[\phi]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2[\phi]}{\partial z^2} = \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \nabla^2[\phi(r, \theta, \rho)] &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial[\phi]}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \text{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\text{sen}(\theta) \frac{\partial[\phi]}{\partial \theta} \right] + \\ &+ \frac{1}{r^2 \text{sen}^2(\theta)} \frac{\partial^2[\phi]}{\partial \rho^2}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Como ϕ depende apenas de r o operador Laplaciano passa a ser

$$\nabla^2[\phi(r, \theta, \rho)] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial[\phi]}{\partial r} \right]. \quad (4.11)$$

Dessa forma:

$$S_{ij} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \phi_i \phi_j r^2 \text{sen}(\theta) dr d\theta d\rho, \quad (4.12)$$

$$T_{ij} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \phi_i - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \left[r^2 \cdot \frac{\partial \phi_j}{\partial r} \right]}{\partial r} \text{sen}(\theta) dr d\theta d\rho, \quad (4.13)$$

$$V_{ij} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \phi_i \frac{-2}{r} \phi_j r^2 \text{sen}(\theta) dr d\theta d\rho. \quad (4.14)$$

E por fim

$$\begin{aligned} S &= \begin{bmatrix} 1 & 0.5952 \\ 0.5952 & 1 \end{bmatrix}, \\ T &= \begin{bmatrix} 3.9161 & 0.5790 \\ 0.5790 & 0.5745 \end{bmatrix}, \\ V &= \begin{bmatrix} -5.4897 & -2.2353 \\ -2.2353 & -1.9751 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Agora calculando as integrais de repulsão eletrônica:

$$V_{pqrs} = V_{pqsr} = V_{qprs} = V_{qpsr} = V_{rspq} = V_{rsqp} = V_{srpq} = V_{srqp},$$

$$V_{pqrs} = \int \int \frac{\phi_p(r_1) \phi_q(r_2) \phi_r(r_1) \phi_s(r_2)}{r_{12}} d\rho_1 d\rho_2. \quad (4.15)$$

Usando coordenadas esféricas:

$$V_{pqrs} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\phi_p(r_1)\phi_q(r_2)\phi_r(r_1)\phi_s(r_2)}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 \text{sen}(\theta_1) \cdot \text{sen}(\theta_2) dr_1 d\theta_1 d\rho_1 dr_2 d\theta_2 d\rho_2, \quad (4.16)$$

$$V_{pqrs} = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\phi_p(r_1)\phi_q(r_2)\phi_r(r_1)\phi_s(r_2)}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\rho_1 d\rho_2 \int_0^\pi \int_0^\pi \text{sen}(\theta_1) \text{sen}(\theta_2) d\theta_1 d\theta_2, \quad (4.17)$$

$$V_{pqrs} = 16\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\phi_p(r_1)\phi_q(r_2)\phi_r(r_1)\phi_s(r_2)}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \quad (4.18)$$

Expandindo $\frac{1}{r_{12}}$ nas harmônicas esféricas:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \rho_1) Y_{lm}(\theta_2, \rho_2), \quad (4.19)$$

onde $r_{<}$ é a menor distância e $r_{>}$ é a maior distância $l = 0$.

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{m=0}^0 \frac{4\pi}{2 \cdot 0 + 1} \frac{r_{<}^0}{r_{>}^{0+1}} Y_{00}^*(\theta_1, \rho_1) Y_{00}(\theta_2, \rho_2), \quad (4.20)$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_{>}} Y_{00}^*(\theta_1, \rho_1) Y_{00}(\theta_2, \rho_2). \quad (4.21)$$

$$Y_{00}^*(\theta_1, \rho_1) = Y_{00}(\theta_2, \rho_2) = 1:$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_{>}}. \quad (4.22)$$

$$V_{pqrs} = 16\pi^2 \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\phi_p(r_1)\phi_q(r_2)\phi_r(r_1)\phi_s(r_2)}{r_{>}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (4.23)$$

$$V_{pqrs} = 16\pi^2 \cdot \left[\int_0^\infty \int_0^{r_1} \phi_p(r_1)\phi_q(r_2)\phi_r(r_1)\phi_s(r_2) r_1 r_2^2 dr_2 dr_1 + \int_0^\infty \int_0^{r_2} \phi_p(r_1)\phi_q(r_2)\phi_r(r_1)\phi_s(r_2) r_1^2 r_2 dr_1 dr_2 \right]. \quad (4.24)$$

Dessa forma, calculando as integrais de interação eletrônica para o átomo de Hélio com as bases escolhidas se obtém os valores apresentados na tabela abaixo,

Repulsão elétron-elétron	
V_{ijkl}	<i>u.a.</i>
V_{1111}	1.8033
$V_{1112} = V_{1121} = V_{1211} = V_{2111}$	0.8765
$V_{1122} = V_{2211} = V_{2112} = V_{1221}$	0.4521
$V_{1212} = V_{2121}$	0.9170
$V_{1222} = V_{2122} = V_{2212} = V_{2221}$	0.5147
V_{2222}	0.6983

Tabela 4.1: Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base GTO

III- Chute inicial e cálculo da primeira matriz de densidade eletrônica G

Chute inicial

$$C = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

A matriz densidade é da forma

$$G_{pq} = \sum_{rs} D_{rs} \left[\langle pq|rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr|sq \rangle \right], \quad (4.25)$$

onde

$$D_{rs} = 2CC^\dagger, \quad (4.26)$$

Assim

$$\begin{aligned} G_{11} &= D_{11}(\langle 11|11 \rangle - \frac{1}{2} \langle 11|11 \rangle) + D_{12}(\langle 11|12 \rangle - \frac{1}{2} \langle 12|11 \rangle) \\ &+ D_{21}(\langle 11|21 \rangle - \frac{1}{2} \langle 11|21 \rangle) + D_{22}(\langle 11|22 \rangle - \frac{1}{2} \langle 12|21 \rangle), \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} G_{12} &= D_{11}(\langle 12|11 \rangle - \frac{1}{2} \langle 11|12 \rangle) + D_{12}(\langle 12|12 \rangle - \frac{1}{2} \langle 12|12 \rangle) \\ &+ D_{21}(\langle 12|21 \rangle - \frac{1}{2} \langle 11|22 \rangle) + D_{22}(\langle 12|22 \rangle - \frac{1}{2} \langle 12|22 \rangle), \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} G_{21} &= D_{11}(\langle 21|11 \rangle - \frac{1}{2} \langle 21|11 \rangle) + D_{12}(\langle 21|12 \rangle - \frac{1}{2} \langle 22|11 \rangle) \\ &+ D_{21}(\langle 21|21 \rangle - \frac{1}{2} \langle 21|21 \rangle) + D_{22}(\langle 21|22 \rangle - \frac{1}{2} \langle 22|21 \rangle), \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} G_{22} &= D_{11}(\langle 22|11 \rangle - \frac{1}{2} \langle 21|12 \rangle) + D_{12}(\langle 22|12 \rangle - \frac{1}{2} \langle 22|12 \rangle) \\ &+ D_{21}(\langle 22|21 \rangle - \frac{1}{2} \langle 21|22 \rangle) + D_{22}(\langle 22|22 \rangle - \frac{1}{2} \langle 22|22 \rangle). \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$G = \begin{bmatrix} 4.0083 & 2.7603 \\ 2.7603 & 2.1797 \end{bmatrix}.$$

IV- Primeira matriz de Fock

$$H = T + V,$$

$$H = \begin{bmatrix} -1.5736 & -1.6563 \\ -1.6563 & -1.4006 \end{bmatrix}.$$

$$F = H + G = \begin{bmatrix} 2.4348 & 1.1039 \\ 1.1039 & 0.7791 \end{bmatrix},$$

V- Construção da matriz X^\dagger

1- Diagonalização da matriz S para encontrar as matrizes s e U

$$S = UsU^\dagger; \quad (4.31)$$

2- Calcula-se a matriz X

$$X = Us^{-1/2}; \quad (4.32)$$

3- Calcula-se a matriz X^\dagger

$$X^\dagger = [X_{ij}^*]^T. \quad (4.33)$$

Diagonalização da matriz S

$$\begin{bmatrix} 1 & 0.5952 \\ 0.5952 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1.5952 & 0 \\ 0 & 0.4048 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix},$$

$$s = \begin{bmatrix} 1.5952 & 0 \\ 0 & 0.4048 \end{bmatrix},$$

$$U = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}.$$

Matriz X

$$X = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.7917 & 0 \\ 0 & 1.5717 \end{bmatrix},$$
$$X = \begin{bmatrix} 0.5599 & 1.1114 \\ 0.5599 & -1.1114 \end{bmatrix}.$$

Matriz X^\dagger

$$X^\dagger = \begin{bmatrix} 0.5599 & 0.5599 \\ 1.1114 & -1.1114 \end{bmatrix}.$$

VI- Método autoconsistente

- Construção da matriz F'

$$F' = X^\dagger F X = \begin{bmatrix} 1.6994 & 1.0301 \\ 1.0302 & 1.2427 \end{bmatrix}.$$

- Diagonalização de F'

Os autovalores e os autovetores de F' são as energias (ε) e os coeficientes C' , respectivamente.

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} 2.5262 & 0.0 \\ 0.0 & 0.4158 \end{bmatrix},$$
$$C' = \begin{bmatrix} 0.7799 & -0.6259 \\ 0.6259 & 0.7799 \end{bmatrix}.$$

- Conversão de C' em \hat{C}

$$\hat{C} = X C' = \begin{bmatrix} 1.1323 & 0.5163 \\ -0.2591 & -1.2172 \end{bmatrix}.$$

- Cálculo da nova matriz densidade \hat{D}

A matriz \hat{D} usa apenas orbitais ocupados, ou seja, apenas a primeira coluna

da matriz \hat{C}

$$\begin{aligned}\tilde{C} &= \begin{bmatrix} 1.1323 \\ -0.2591 \end{bmatrix}, \\ \tilde{C}^\dagger &= \begin{bmatrix} 1.1323 & -0.2591 \end{bmatrix}, \\ \hat{D} &= 2\tilde{C}\tilde{C}^\dagger = \begin{bmatrix} 2.5641 & -0.5866 \\ -0.5866 & 0.1342 \end{bmatrix}.\end{aligned}$$

- Cálculo da nova matriz \hat{G}

$$\hat{G} = \begin{bmatrix} 2.5641 & -0.5866 \\ -0.5866 & 0.1342 \end{bmatrix}.$$

- Cálculo da nova matriz \tilde{F}

$$\tilde{F} = H + \hat{G} = \begin{bmatrix} 0.2545 & -0.8996 \\ -0.8996 & -1.0761 \end{bmatrix}. \quad (4.34)$$

Cálculo da primeira estimativa de energia Hartree E_{HF} .

$$\frac{1}{2}tr[D(F + H)] = -0.357945 E_{HF}.$$

Fim da primeira iteração. Agora utilizamos [4.34](#) para construir uma nova matriz F' e repetimos o processo. Como mencionado anteriormente, compara-se a diferença da norma da matriz D atual e a da anterior. Quando essa diferença é menor que um δ pré-estabelecido dizemos que a iteração convergiu. Por tanto, para $\delta = 10^{-20}$, após 104 iterações obteve-se as seguintes convergências:

$$\begin{aligned}E_{HF} &= -2.835681, \\ C &= \begin{bmatrix} -0.457920 & -1.157140 \\ -0.657280 & 1.056717 \end{bmatrix}, \\ D &= \begin{bmatrix} 0.419381 & 0.601961 \\ 0.601960 & 0.864026 \end{bmatrix}, \\ \varepsilon &= \begin{bmatrix} -0.903572 & 0 \\ 0 & 0.641647 \end{bmatrix}.\end{aligned}$$

O gráfico a seguir mostra a convergência da energia ao decorrer das iterações:

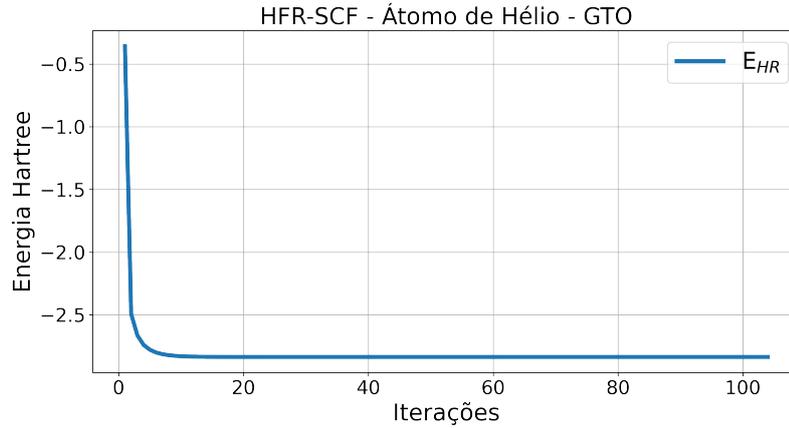


Figura 4.2: Energia He

4.1.2 Molécula de H₂

Agora o método será aplicado numa molécula de H₂ que tem como energia experimental o valor de $-1.1745H_{HF}$ [2]. Será utilizada uma base STO-3G para os dois átomos que serão colocados a uma distância de 1.4 unidades atômicas. A base foi obtida através do software Gaussian onde é possível realizar a aplicação do método e o programa retorna os valores dos parâmetros das bases utilizada, além claro, da energia do sistema escolhido.

I- Escolha das bases

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 3.425251, & d_1 &= 0.154329, \\ \alpha_2 &= 0.623914, & d_2 &= 0.535328, \\ \alpha_3 &= 0.168855, & d_3 &= 0.444635, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_1 &= d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_1 r^2} + d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_2 r^2} + d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_3 r^2}, \\ \phi_2 &= d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_1 r^2} + d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_2 r^2} + d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_3 r^2}. \end{aligned}$$

II- Construção das matrizes S , T e V e cálculo das integrais de repulsão elétron-elétron

Cálculo das integrais da matriz de sobreposição S , da matriz de energia cinética T , das matrizes de atração elétron-núcleo³ V^1 e V^2 , e da interação elétron-elétron

²A energia experimental da molécula de H₂ foi obtida em CORONGIU e CLEMENTI [12] (2009)

³ $V_{11}^1 = V_{22}^1$ e $V_{22}^1 = V_{11}^2$. (SZABO e OSTLUND [34], 1996).

V_{ijkl} .

$$\begin{aligned}
 S &= \begin{bmatrix} 1 & 0.6593 \\ 0.6593 & 1 \end{bmatrix}, \\
 T &= \begin{bmatrix} 0.7600 & 0.2365 \\ 0.2365 & 0.7600 \end{bmatrix}, \\
 V^1 &= \begin{bmatrix} -1.2266 & -0.5974 \\ -0.5974 & -0.6538 \end{bmatrix}, \\
 V^1 &= \begin{bmatrix} -0.6538 & -0.5974 \\ -0.5974 & -1.2266 \end{bmatrix}.
 \end{aligned}$$

Repulsão elétron-elétron	
V_{ijkl}	<i>u.a.</i>
V_{1111}	0.7746
$V_{1112} = V_{1121} = V_{1211} = V_{2111}$	0.4441
$V_{1122} = V_{2211} = V_{2112} = V_{1221}$	0.5697
$V_{1212} = V_{2121}$	0.2970
$V_{1222} = V_{2122} = V_{2212} = V_{2221}$	0.4441
V_{2222}	0.7746

Tabela 4.2: Integrais de repulsão elétron-elétron da molécula de H₂ - Base GTO

III- Chute inicial e cálculo da primeira matriz de densidade eletrônica G

$$C = \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$G = \begin{bmatrix} 0.6338 & 0.5185 \\ 0.5185 & 0.7115 \end{bmatrix}$$

IV- Primeira matriz de Fock

$$\begin{aligned} H &= T + V^1 + V^2, \\ &= \begin{bmatrix} -1.12042 & -0.9583 \\ -0.9583 & -1.12042 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

$$F = H + G = \begin{bmatrix} -0.4866 & -0.4398 \\ -0.4398 & -0.4089 \end{bmatrix}.$$

V- Construção da matriz X^\dagger

Diagonalização da matriz S

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1 & 0.5952 \\ 0.5952 & 1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1.6593 & 0 \\ 0 & 0.3407 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}, \\ s &= \begin{bmatrix} 1.6593 & 0 \\ 0 & 0.3407 \end{bmatrix}, \\ U &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Matriz X

$$\begin{aligned} X &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.7763 & 0 \\ 0 & 1.7132 \end{bmatrix}, \\ X &= \begin{bmatrix} 0.5489 & 1.2114 \\ 0.5489 & -1.2114 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Matriz X^\dagger

$$X^\dagger = \begin{bmatrix} 0.5489 & 0.5489 \\ 1.2114 & -1.2114 \end{bmatrix}.$$

VI- Método autoconsistente

- Construção da matriz F'

$$F' = X^\dagger F X = \begin{bmatrix} -0.5349 & 0.0517 \\ 0.0052 & -0.0234 \end{bmatrix}.$$

- Diagonalização de F'

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} -0.5401 & 0 \\ 0 & -0.0182 \end{bmatrix},$$

$$C' = \begin{bmatrix} -0.9950 & 0.0995 \\ -0.0995 & -0.9950 \end{bmatrix}.$$

- Conversão de C' em \hat{C}

$$\hat{C} = XC' = \begin{bmatrix} -0.6667 & -1.1508 \\ -0.4257 & 1.2600 \end{bmatrix}.$$

- Cálculo da nova matriz densidade \hat{D}

$$\tilde{C} = \begin{bmatrix} -0.6667 \\ -0.4257 \end{bmatrix},$$

$$\tilde{C}^\dagger = \begin{bmatrix} -0.6667 & -0.4257 \end{bmatrix},$$

$$\hat{D} = 2\tilde{C}\tilde{C}^\dagger = \begin{bmatrix} 0.8890 & 0.5677 \\ 0.5677 & 0.3624 \end{bmatrix}.$$

- Cálculo da nova matriz \hat{G}

$$\hat{G} = \begin{bmatrix} 0.6997 & 0.5239 \\ 0.5239 & 0.6457 \end{bmatrix}.$$

- Cálculo da nova matriz \tilde{F}

$$\tilde{F} = H + \hat{G} = \begin{bmatrix} -0.4208 & -0.4344 \\ -0.4344 & -0.4747 \end{bmatrix}.$$

Cálculo da primeira estimativa de energia

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \text{tr}[D(F + H)] = -1.764740.$$

De tal maneira que a energia total é dada pela fórmula

$$\begin{aligned} E_{Total} &= E_{HF} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= E_{HF} + \frac{1}{1.4} \\ &= -1.050454 E_{HF} \end{aligned}$$

Para $\delta = 10^{-20}$, após 126 iterações obteve-se as seguintes convergências:

$$\begin{aligned}
 E_{total} &= -1.067133, \\
 C &= \begin{bmatrix} 0.548937 & 1.211432 \\ 0.548937 & -1.211432 \end{bmatrix}, \\
 D &= \begin{bmatrix} 0.602664 & 0.602664 \\ 0.602664 & 0.602664 \end{bmatrix}, \\
 \varepsilon &= \begin{bmatrix} -0.528650 & 0 \\ 0 & -0.053431 \end{bmatrix}.
 \end{aligned}$$

O gráfico a seguir mostra a convergência da energia ao decorrer das iterações:

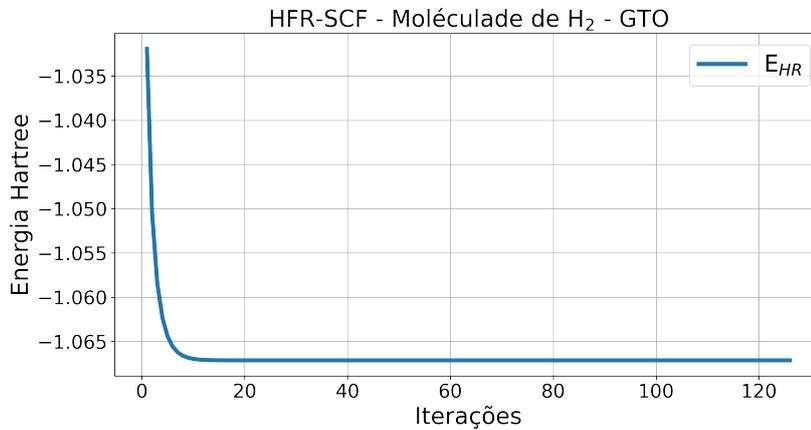


Figura 4.3: Energia H₂

4.2 Avaliando PTO's

Nesta seção será feita a análise da viabilidade de se utilizar PTO's (Φ_1 e Φ_2) no lugar das GTO's (ϕ_1 e ϕ_2). Primeiramente ajustando-as às funções de base [4.2](#) e [4.3](#). Em seguida a aplicação do método e por fim a comparação dos resultados.

4.2.1 PTO-1

Uma primeira ideia é fazer a expansão das funções gaussianas na série de Maclaurin

$$f(x) = \sum_{i=0}^n \frac{f^{(i)}(0) \cdot x^i}{i!} = \frac{f(0)x^0}{0!} + \frac{f'(0)x^1}{1!} + \frac{f''(0)x^2}{2!} + \frac{f'''(0)x^3}{3!} + \dots, \quad (4.35)$$

então dadas as funções

$$\phi_1 = d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_1 r^2} + d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_2 r^2}, \quad (4.36)$$

$$\phi_2 = d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_3 r^2}, \quad (4.37)$$

podemos reescrevê-las como

$$\phi_1 = d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{e^{\alpha_1 r^2}} + d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{e^{\alpha_2 r^2}}, \quad (4.38)$$

$$\phi_2 = d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{e^{\alpha_3 r^2}}. \quad (4.39)$$

E fazer a expansão

$$e^{\alpha_i r^2} = \sum_{i=0}^n \frac{(\alpha_i r^2)^n}{n!} = \frac{(\alpha_i r^2)^0}{0!} + \frac{(\alpha_i r^2)^1}{1!} + \frac{(\alpha_i r^2)^2}{2!} + \frac{(\alpha_i r^2)^3}{3!} + \dots, \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{\frac{(\alpha_1 r^2)^0}{0!} + \frac{(\alpha_1 r^2)^1}{1!} + \frac{(\alpha_1 r^2)^2}{2!} + \frac{(\alpha_1 r^2)^3}{3!} + \dots} \\ &+ d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{\frac{(\alpha_2 r^2)^0}{0!} + \frac{(\alpha_2 r^2)^1}{1!} + \frac{(\alpha_2 r^2)^2}{2!} + \frac{(\alpha_2 r^2)^3}{3!} + \dots}, \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\Phi_2 = d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{\frac{(\alpha_3 r^2)^0}{0!} + \frac{(\alpha_3 r^2)^1}{1!} + \frac{(\alpha_3 r^2)^2}{2!} + \frac{(\alpha_3 r^2)^3}{3!} + \dots}. \quad (4.42)$$

Ajuste

Nas figuras abaixo se observa o comportamento do ajuste ao que o valor de n aumenta. Onde os gráficos em linhas contínuas (laranja e azul) representam as GTO's e os gráficos em linhas tracejadas (verde e ciano) representam as PTO's.

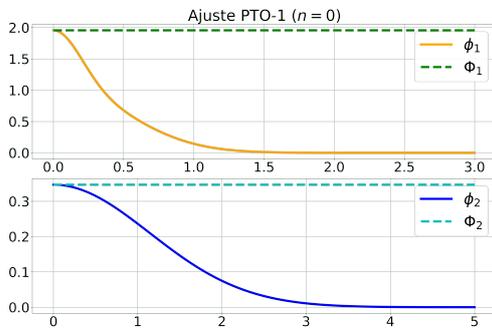


Figura 4.4: Ajuste PTO-1 $n=0$

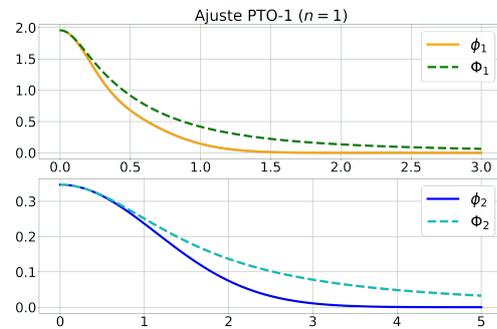


Figura 4.5: Ajuste PTO-1 $n=1$

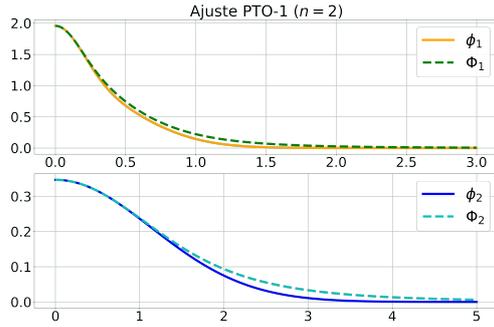


Figura 4.6: Ajuste PTO-1 n=2

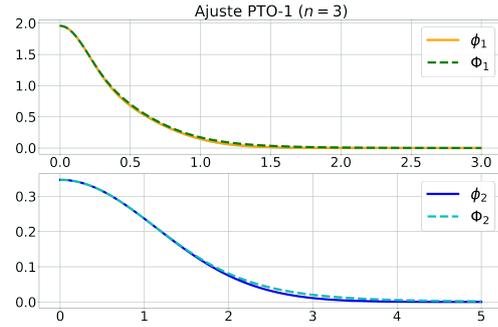


Figura 4.7: Ajuste PTO-1 n=3

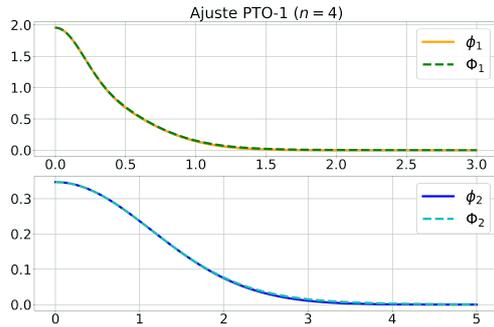


Figura 4.8: Ajuste PTO-1 n=4

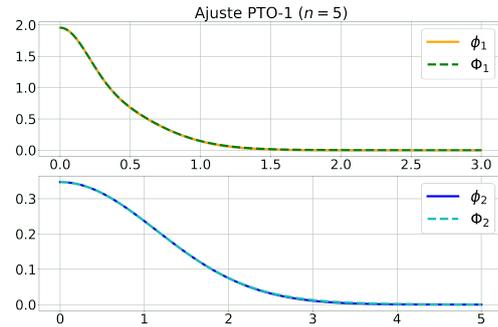


Figura 4.9: Ajuste PTO-1 n=5

Graficamente é possível perceber que quanto maior for o valor de n , melhor será o ajuste.

Erro (σ)

Calculando o erro σ_i para $n = 5$,

$$\text{Integrate}[(\text{PTO}[r] - \text{GTO}[r])^2, \{r, 0, \text{Infinity}\}]$$

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \int_0^{\infty} (\phi_1 - \Phi_1)^2 dr = 2.25298 \cdot 10^{-5}, \\ \sigma_2 &= \int_0^{\infty} (\phi_2 - \Phi_2)^2 dr = 4.1825 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

$n = 5$ demonstra ser um valor aceitável.

Agora, antes de prosseguirmos, as funções de base precisam ser normalizadas:

$$\int_0^{\infty} |\Phi_1|^2 d\tau = \int_0^{\infty} |\Phi_2|^2 d\tau = 1. \quad (4.43)$$

Utilizando o *Wolfram Mathematica* podemos calcular a constante de normalização N_i . Por exemplo para Φ_2 :

```

Solve[Integrate[
Integrate[
Integrate[(Subscript[N,
2]*(((2*0.382993/Pi)^(3/4)))*1/((((0.382993*r^2)^0)/
1) + (((0.382993*r^2)^1)/1) + (((0.382993*r^2)^2)/
2) + (((0.382993*r^2)^3)/6) + (((0.382993*r^2)^4)/
24) + (((0.382993*r^2)^5)/120)))]^2*r^2 Sin[theta], {r,
0, Infinity}], {theta, 0, Pi}], {phi, 0, 2 Pi}] ==
1, Subscript[N, 2]]

```

Dessa forma se obtém $N_1 = 0.99359$ e $N_2 = 0.995959$.

Agora, visto que a PTO-1 se ajusta muito bem às gaussianas e que também já está normalizada o próximo passo é utilizá-la no método de Hartree-Fock SCF.

SCF

Construção das matrizes S , T , V e H

$$\begin{aligned}
S &= \begin{bmatrix} 1 & 0.6081 \\ 0.6081 & 1 \end{bmatrix}, \\
T &= \begin{bmatrix} 3.8460 & 0.5824 \\ 0.5824 & 0.5625 \end{bmatrix}, \\
V &= \begin{bmatrix} -5.4539 & -2.2425 \\ -2.2425 & -1.9654 \end{bmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H &= T + V, \\
&= \begin{bmatrix} -1.6079 & -1.6601 \\ -1.6601 & -1.4029 \end{bmatrix}.
\end{aligned}$$

Cálculo das integrais de repulsão elétron-elétron

As integrais de repulsão elétron-elétron são desafiadoras de se calcular. Por exemplo a V_{1122} seria:

$$\begin{aligned}
V_{1122} = 16\pi^2 \cdot & \left[\int_0^\infty \int_0^{r_1} \Phi_1(r_1)\Phi_1(r_2)\Phi_2(r_1)\Phi_2(r_2)r_1r_2^2dr_2dr_1 + \right. \\
& \left. + \int_0^\infty \int_0^{r_2} \Phi_1(r_1)\Phi_1(r_2)\Phi_2(r_1)\Phi_2(r_2)r_1^2r_2dr_1dr_2 \right].
\end{aligned}$$

Devido Φ_1 ser a soma de duas funções cada uma com 6 polinômios no denominador e Φ_2 uma função com 6 polinômios no denominador, após aplicar a propriedade distributiva da multiplicação. Por esse motivo as integrais foram calculadas de forma numérica através de uma tabela de valores obtendo-se os seguintes resultados:

Repulsão elétron-elétron (Base PTO)	
V_{ijkl}	<i>u.a.</i>
V_{1111}	1.7889
$V_{1112} = V_{1121} = V_{1211} = V_{2111}$	0.8797
$V_{1122} = V_{2211} = V_{2112} = V_{1221}$	0.4600
$V_{1212} = V_{2121}$	0.9114
$V_{1222} = V_{2122} = V_{2212} = V_{2221}$	0.5196
V_{2222}	0.6932

Tabela 4.3: Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base PTO-1

Resultado

Algo interessante é que os valores dos elementos das integrais são muito próximos de quando foi utilizado GTO's em [4.1.1](#), após 109 iterações a energia converge para $E_{Total} = -2.839060 E_{HF}$

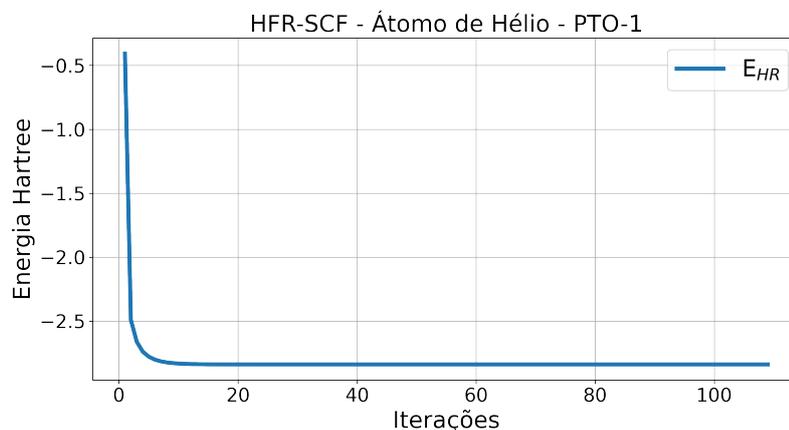


Figura 4.10: Energia H_2 - PTO-1

que é uma energia menor do que a encontrada quando foi utilizada uma base GTO. E utilizando a biblioteca `timeit`⁴ no `python` (apêndice [C](#)), para comparar o custo computacional das PTO e da GTO se obteve os seguintes resultados

⁴`timeit` é uma ferramenta do `python` que permite medir o tempo de execução de pequenos trechos de código. Inclusive pode ser usada para medir o tempo de execução de uma função <https://docs.python.org/3/library/timeit>.

Custo computacional	
	Tempo médio de execução (segundos)
ϕ_1^{GTO}	7.1609
Φ_1^{PTO}	3.4091
ϕ_2^{GTO}	3.3759
Φ_2^{PTO}	1.6558

Tabela 4.4: Custo computacional PTO-1 e PTO-2

4.2.2 PTO-2

Uma outra ideia é expandir $\frac{1}{e^{-\alpha_i r^2}}$ na série de MacLaurin ao invés de apenas o denominador, dessa forma:

$$\frac{1}{e^{\alpha_i r^2}} = \sum_{i=0}^n \frac{(-\alpha_i r^2)^n}{n!} = \frac{(-\alpha_i r^2)^0}{0!} + \frac{(-\alpha_i r^2)^1}{1!} + \frac{(-\alpha_i r^2)^2}{2!} + \dots, \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{(-\alpha_1 r^2)^0}{0!} + \frac{(-\alpha_1 r^2)^1}{1!} + \frac{(-\alpha_1 r^2)^2}{2!} + \dots \right) \\ &+ d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{(-\alpha_2 r^2)^0}{0!} + \frac{(-\alpha_2 r^2)^1}{1!} + \frac{(-\alpha_2 r^2)^2}{2!} + \dots \right), \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$\Phi_2 = d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{(-\alpha_3 r^2)^0}{0!} + \frac{(-\alpha_3 r^2)^1}{1!} + \frac{(-\alpha_3 r^2)^2}{2!} + \dots \right). \quad (4.46)$$

Ajuste

Novamente se obtém um bom ajuste:

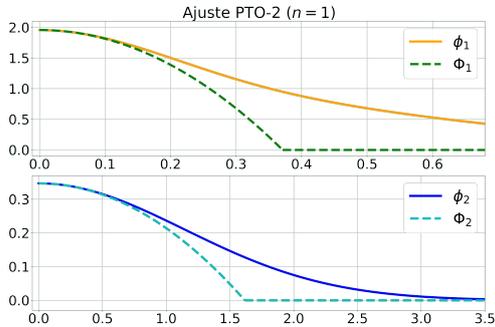


Figura 4.11: Ajuste PTO-2 n=1

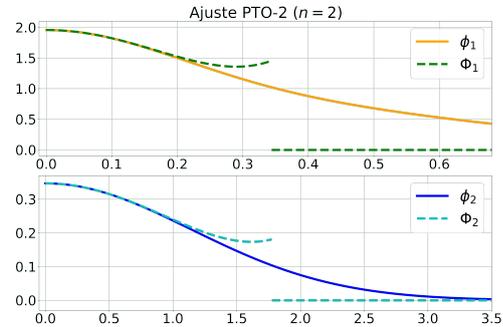


Figura 4.12: Ajuste PTO-2 n=2

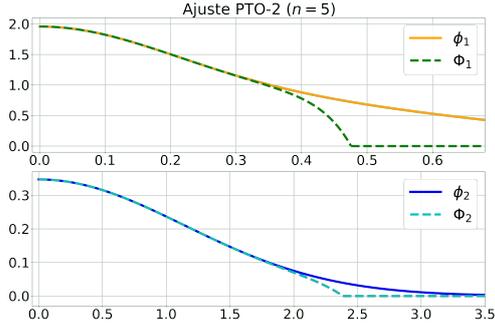


Figura 4.13: Ajuste PTO-2 n=5

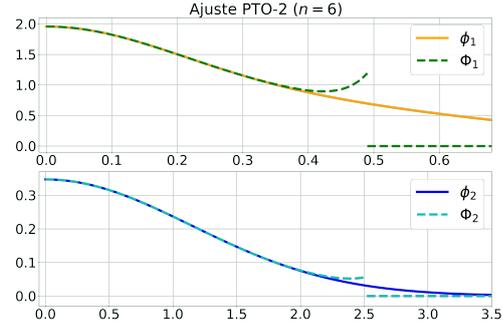


Figura 4.14: Ajuste PTO-2 n=6

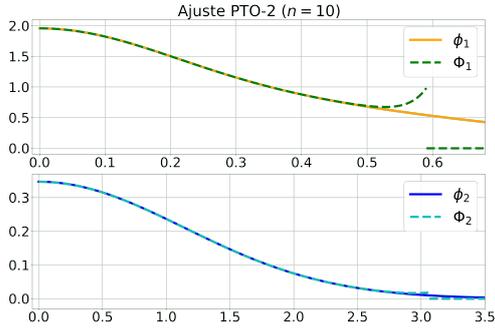


Figura 4.15: Ajuste PTO-2 n=10

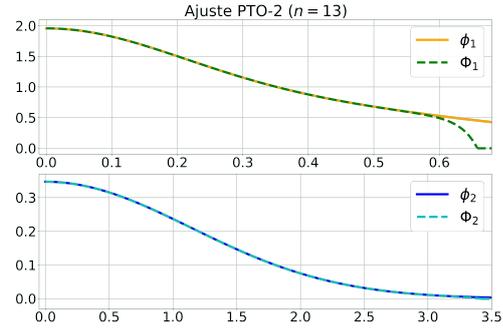


Figura 4.16: Ajuste PTO-2 n=13

Apesar do bom ajuste, as funções acabam assumindo valores absurdamente grandes ou extremamente pequenos. Para contornar isso e ajustar a PTO da melhor forma possível determinei que o valor da função seria zero quando se aproximar desse ponto crítico⁵

$$\Phi_1 = \begin{cases} d_1 \left(\frac{2\alpha_1}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{(-\alpha_1 r^2)^0}{0!} + \frac{(-\alpha_1 r^2)^1}{1!} + \dots \right) + \\ d_2 \left(\frac{2\alpha_2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{(-\alpha_2 r^2)^0}{0!} + \frac{(-\alpha_2 r^2)^1}{1!} + \dots \right) & \text{se } 0 \leq r < 0.658192 \\ 0 & \text{se } r \geq 0.658192 \end{cases} \quad (4.47)$$

$$\Phi_2 = \begin{cases} d_3 \left(\frac{2\alpha_3}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{(-\alpha_3 r^2)^0}{0!} + \frac{(-\alpha_3 r^2)^1}{1!} + \dots \right) & \text{se } 0 \leq r < 3.41839 \\ 0 & \text{se } r \geq 3.41839 \end{cases} \quad (4.48)$$

⁵Utilizando $n = 13$, Φ_1 e Φ_2 assumem valores negativos para $r > 0.658192$ e $r > 3.41839$ respectivamente.

Erro (σ)

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \int_o^\infty (\phi_1 - \Phi_1)^2 dr = 0.031952, \\ \sigma_2 &= \int_o^\infty (\phi_2 - \Phi_2)^2 dr = 9.51302 \cdot 10^{-7}.\end{aligned}$$

Φ_2 ficou muito bem ajustada enquanto que Φ_1 possui um erro considerável. Podemos contornar isso ajustando cada primitiva de ϕ_1 separadamente

$$\Phi_1 = \begin{cases} \Phi_1^{p1} + \Phi_1^{p2} & \text{se } 0 \leq r < 0.57309 \\ \Phi_1^{p2} & \text{se } 0.57309 < r \leq 1.49614 \\ 0 & \text{se } 1.49614 < r \end{cases} \quad (4.49)$$

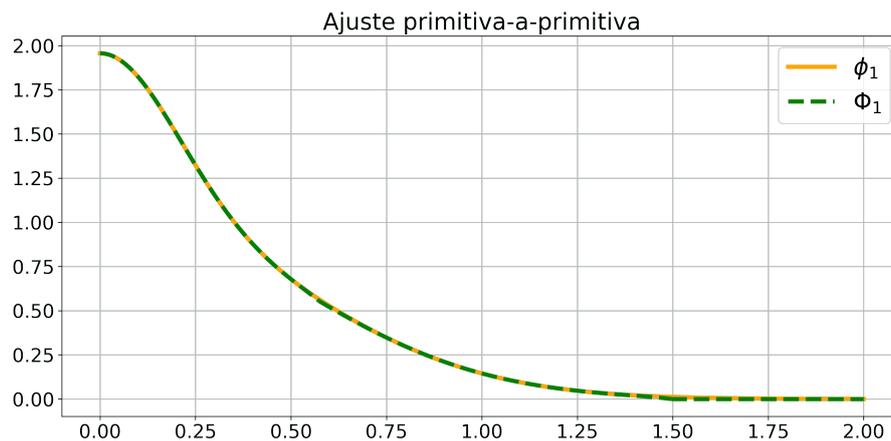


Figura 4.17: Ajuste fino PTO-2 Φ_1

Agora Φ_1 passa a ter um erro de

$$\sigma_1 = \int_o^\infty (\phi_1 - \Phi_1)^2 dr = 1.8881 \cdot 10^{-5}.$$

Após normalizar as funções, podemos realizar a aplicação do método.

SCF

Construção das matrizes S , T , V e H

$$\begin{aligned} S &= \begin{bmatrix} 1 & 0.5854 \\ 0.5854 & 1 \end{bmatrix}, \\ T &= \begin{bmatrix} 4.7156 & 0.5752 \\ 1.5989 & 0.5853 \end{bmatrix}, \\ V &= \begin{bmatrix} -5.5013 & -2.2248 \\ -2.2248 & -1.9766 \end{bmatrix}, \\ H &= \begin{bmatrix} -0.7857 & -1.6496 \\ -0.6259 & -1.3913 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Cálculo das integrais de repulsão elétron-elétron

Repulsão elétron-elétron (Base PTO)	
V_{ijkl}	<i>u.a.</i>
V_{1111}	1.8072
$V_{1112} = V_{1121} = V_{1211} = V_{2111}$	0.8714
$V_{1122} = V_{2211} = V_{2112} = V_{1221}$	0.4451
$V_{1212} = V_{2121}$	0.9180
$V_{1222} = V_{2122} = V_{2212} = V_{2221}$	0.5093
V_{2222}	0.6991

Tabela 4.5: Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base PTO-2

Resultado

Apesar do excelente ajuste os resultados não se mostraram favoráveis. Após 27 iterações o resultado foi $E_{Total} = -2.815844 E_{HF}$

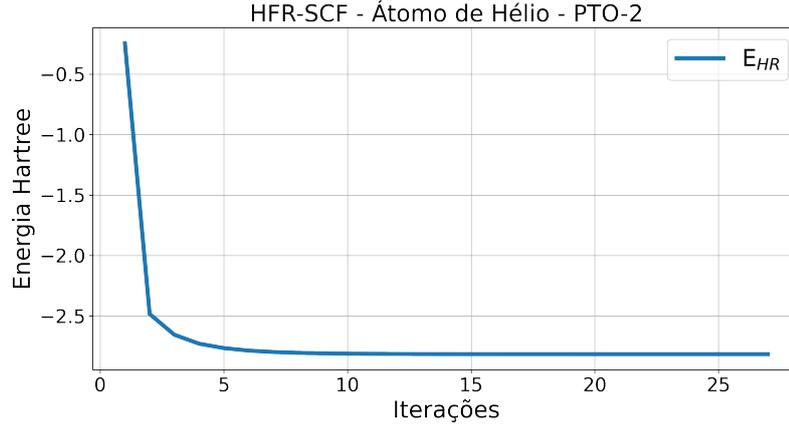


Figura 4.18: Energia H₂ - PTO-2

E apesar da PTO não possuir exponenciais não se mostrou ser computacionalmente melhor devido à grande quantidade de termos.

Custo computacional	
	Tempo médio de execução (segundos)
ϕ_1^{GTO}	6.8589
Φ_1^{PTO}	3.9981
ϕ_2^{GTO}	3.3589
Φ_2^{PTO}	3.8695

Tabela 4.6: Custo computacional PTO-2

Algo interessante é que se utilizarmos a matriz T obtida com a PTO-1 o resultado de energia é excelente. Após 178 iterações o valor de energia obtido foi $E_{Total} = -2.882649 E_{HF}$.

4.2.3 PTO-3

Pesquisadores de Dinâmica Computacional de Fluidos (DCF) frequentemente empregam funções gaussianas devido às suas propriedades. Embora as gaussianas sejam candidatas ideais com as características desejadas, o custo computacional se torna elevado devido aos cálculos envolvendo exponenciais. Em [LIU *et al.* \[22\] \(2002\)](#), foi identificado que uma função quártica

$$k_n \frac{315}{208\pi} \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}(\beta_n r)^2 + \frac{19}{24}(\beta_n r)^3 - \frac{5}{32}(\beta_n r)^4 \right), \quad (4.50)$$

pode representar bem uma gaussiana. Nesta seção irei avaliar a viabilidade de utilizá-la como uma função de base.

$$\Phi_1 = k_1 \frac{315}{208\pi} \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}(\beta_1 r)^2 + \frac{19}{24}(\beta_1 r)^3 - \frac{5}{32}(\beta_1 r)^4 \right) + k_2 \frac{315}{208\pi} \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}(\beta_2 r)^2 + \frac{19}{24}(\beta_2 r)^3 - \frac{5}{32}(\beta_2 r)^4 \right), \quad (4.51)$$

$$\Phi_2 = k_3 \frac{315}{208\pi} \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}(\beta_3 r)^2 + \frac{19}{24}(\beta_3 r)^3 - \frac{5}{32}(\beta_3 r)^4 \right). \quad (4.52)$$

Ajuste

O ajuste foi feito da seguinte maneira: Ao longo do domínio ϕ_2 tende a zero. En

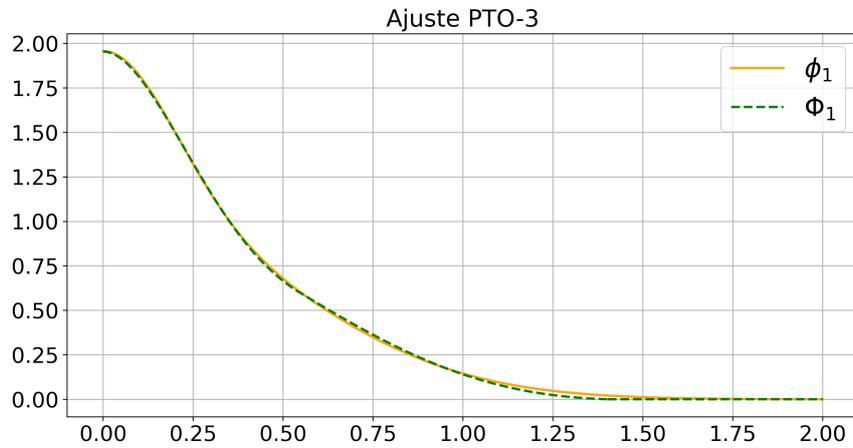


Figura 4.19: PTO-3 Φ_1

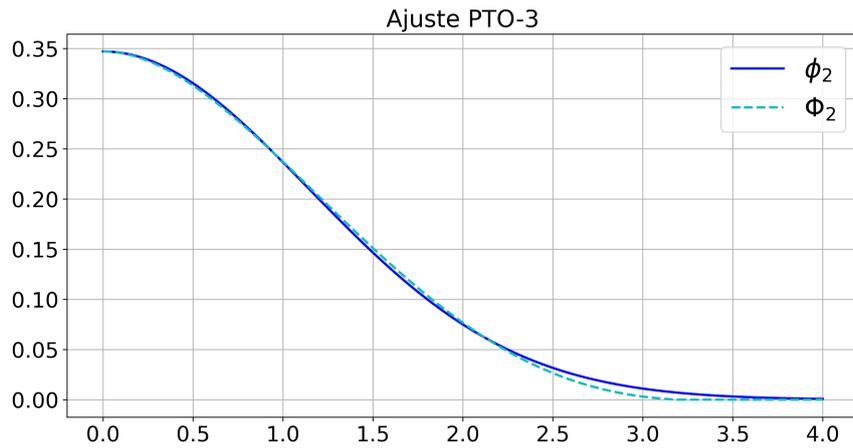


Figura 4.20: PTO-3 Φ_2

Erro (σ)

$$\sigma_1 = \int_0^\infty (\phi_1 - \Phi_1)^2 dr = 0.000274487,$$
$$\sigma_2 = \int_0^\infty (\phi_2 - \Phi_2)^2 dr = 0.0000643937.$$

SCF

Construção das matrizes S , T , V e H

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 0.5564 \\ 0.5564 & 1 \end{bmatrix},$$
$$T = \begin{bmatrix} 4.2475 & 0.5389 \\ 0.5389 & 0.6169 \end{bmatrix},$$
$$V = \begin{bmatrix} -5.4919 & -2.1719 \\ -2.1719 & -1.9759 \end{bmatrix},$$
$$H = \begin{bmatrix} -0.7857 & -1.6496 \\ -0.6259 & -1.3913 \end{bmatrix}.$$

Cálculo das integrais de repulsão elétron-elétron

Repulsão elétron-elétron (Base PTO)	
V_{ijkl}	<i>u.a.</i>
V_{1111}	1.8105
$V_{1112} = V_{1121} = V_{1211} = V_{2111}$	0.8486
$V_{1122} = V_{2211} = V_{2112} = V_{1221}$	0.4183
$V_{1212} = V_{2121}$	0.9199
$V_{1222} = V_{2122} = V_{2212} = V_{2221}$	0.4898
V_{2222}	0.7046

Tabela 4.7: Integrais de repulsão elétron-elétron do átomo de He - Base PTO-3

Resultado

Após 30 iterações o resultado foi $E_{Total} = -2.579621 E_{HF}$

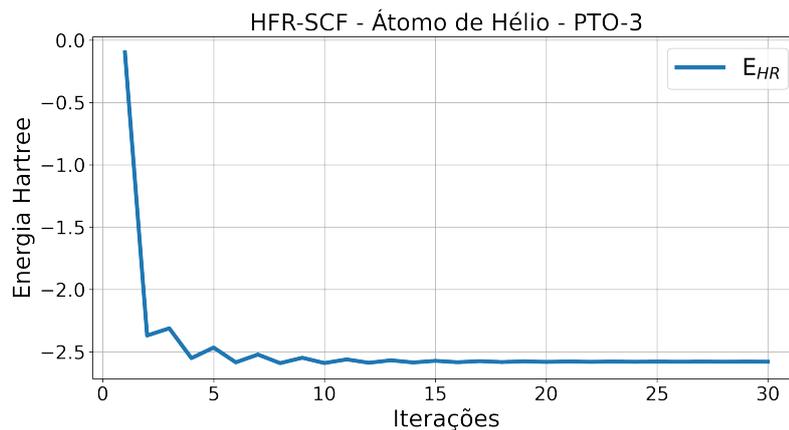


Figura 4.21: Energia H₂ - PTO-3

Custo computacional	
	Tempo médio de execução (segundos)
ϕ_1^{GTO}	6.8589
Φ_1^{PTO}	3.9981
ϕ_2^{GTO}	3.3589
Φ_2^{PTO}	3.8695

Tabela 4.8: Custo computacional PTO-3

4.2.4 Molécula de H₂

Para obter conclusões mais precisas, foram utilizados os PTOs para o cálculo da energia da molécula de H₂, ajustando-os à base gaussiana discutida na seção [4.1.2](#). Os resultados obtidos estão descritos nas tabelas a seguir.

Energias (E_{HF})		
	Hélio	H ₂
EXPERIMENTAL	-2.9390	-1.1745
GTO	-2.8357	-1.0671
PTO-1	-2.8391	-1.0716
PTO-2	-2.8158	-0.7718
PTO-3	-2.7151	-1.0110
PTO-1 COM V DE GTO	-2.9194	-1.0767
PTO-2 COM T DE PTO-1	-2.8826	-1.0819
PTO-3 COM T DE PTO-1	-2.8703	-1.0995

Tabela 4.9: Energias (E_{HF}) - Hélio e H₂

Custo computacional	
	Tempo médio de execução (segundos)
GTO	9.2390
PTO-1	5.5012
PTO-2	3.8473
PTO-3	2.7167

Tabela 4.10: Custo computacional PTO's - STO-3P - H_2

4.2.5 Criação de um novo conjunto de funções de base

Até agora, foram testadas funções polinomiais ajustando-as às funções gaussianas. A partir de agora, vamos deixar de lado as gaussianas e tratar as PTOs de maneira independente, tentando criar um novo conjunto de funções para as bases 3-21P e STO-3P. Para isso, é necessário obter a forma analítica das integrais. No caso da PTO-1, isso não é possível devido à grande quantidade de termos que se tem no denominador das funções, o que fez com que todos os cálculos anteriores fossem realizados numericamente. Para o PTO-2 e PTO-3, é possível determinar a forma analítica das integrais, uma vez que as funções são expressas como somas de potências, por exemplo:

PTO-2, base 3-21P, integral S_{22}

$$\begin{aligned}
& 4\pi \left(\frac{2\sqrt{2}\sqrt{a_3}}{\sqrt{\pi^3}} \left(\frac{r^3}{3} - \frac{2a_3r^5}{5} + \frac{2a_3^2r^7}{7} - \frac{4a_3^3r^9}{27} + \frac{2a_3^4r^{11}}{33} - \frac{4a_3^5r^{13}}{195} + \frac{4a_3^6r^{15}}{675} \right. \right. \\
& - \frac{8a_3^7r^{17}}{5355} + \frac{2a_3^8r^{19}}{5985} - \frac{4a_3^9r^{21}}{59535} + \frac{4a_3^{10}r^{23}}{326025} - \frac{8a_3^{11}r^{25}}{3898125} + \frac{4a_3^{12}r^{27}}{12629925} - \frac{8a_3^{13}r^{29}}{176351175} \\
& + \frac{8191a_3^{14}r^{31}}{13512635136 \cdot 10^2} - \frac{31a_3^{15}r^{33}}{40864824 \cdot 10^3} + \frac{10877a_3^{16}r^{35}}{12204960768 \cdot 10^4} - \frac{173a_3^{17}r^{37}}{17594164224 \cdot 10^3} \\
& + \frac{467a_3^{18}r^{39}}{458993703168 \cdot 10^3} - \frac{19a_3^{19}r^{41}}{1930127367168 \cdot 10^2} + \frac{359a_3^{20}r^{43}}{4048559843328 \cdot 10^4} \\
& - \frac{47a_3^{21}r^{45}}{635529742848 \cdot 10^5} + \frac{331a_3^{22}r^{47}}{584122448093184 \cdot 10^4} - \frac{a_3^{23}r^{49}}{25374113436672 \cdot 10^4} \\
& + \frac{37a_3^{24}r^{51}}{15212039924809728 \cdot 10^4} - \frac{a_3^{25}r^{53}}{7904295255048192 \cdot 10^4} \\
& \left. \left. + \frac{a_3^{26}r^{55}}{21326683423997952 \cdot 10^5} \right) \right),
\end{aligned}$$

PTO-3, base 3-21P, integral S_{22}

$$4\pi \left(\frac{11025}{44302336\pi^2} \left(\frac{4096r^3}{3} - \frac{13824r^5 B_3^2}{5} + \frac{4864r^6 B_3^3}{3} + 1392r^7 B_3^4 \right. \right. \\ \left. \left. - 2052r^8 B_3^5 + \frac{9016r^9 B_3^6}{9} - 228r^{10} B_3^7 + \frac{225r^{11} B_3^8}{11} \right) K_3^2 N_3^2 \right).$$

As PTOs serão tratadas como funções com parâmetros ajustáveis, que serão escolhidos de maneira a obter o melhor resultado. Isso será feito através de um processo de otimização. Para tal, é necessário que tanto o cálculo das integrais quanto a aplicação do método SCF sejam realizados em uma única linguagem de programação. Assim, as integrais, que até então eram calculadas no *Wolfram Mathematica*, passarão a ser calculadas em *Python* (apêndice [D](#)). Foi feita uma modificação para que seja necessário apenas escolher os parâmetros, com o domínio das funções e suas respectivas constantes de normalização sendo determinados automaticamente.

Utilizando agora o método de otimização Nelder-Mead⁶ (apêndice [E](#)), não obtivemos bons resultados para a PTO-2. Por outro lado, foi possível determinar bons parâmetros para a PTO-3:

Parâmetros	
k_1	1.851567207685528
k_2	0.5308560669179734
k_3	0.3803088885291423
β_1	0.9140571947931008
β_2	0.9033596122740173
β_3	0.32587367357519903

Tabela 4.11: Parâmetros STO-3P - H_2

Aplicando no SCF, após 23 iterações, o resultado foi $E_{Total} = -1.150206 E_{HF}$

⁶O método Nelder-Mead é um método numérico usado para encontrar o mínimo ou o máximo de uma função objetivo em um espaço multidimensional. É um método de busca direta e é frequentemente aplicado a problemas de otimização não linear para os quais as derivadas podem não ser conhecidas [CONTRIBUTORS 110 \(2024\)](#).

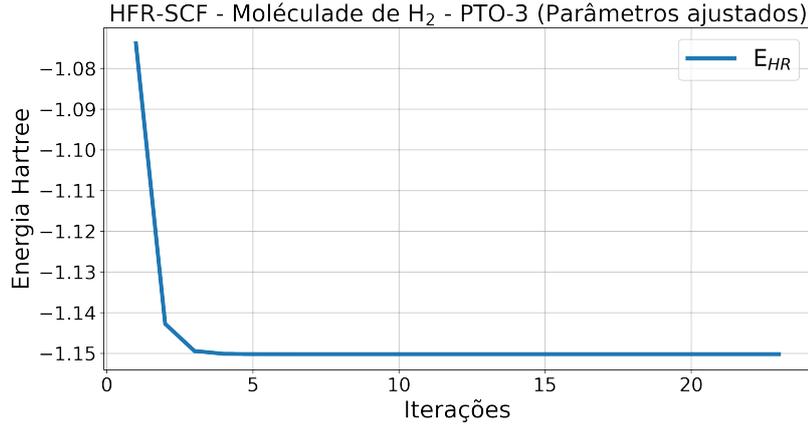


Figura 4.22: PTO-3 (Parâmetros ajustados)

E por fim, algo importante sobre a PTO-3 é que de forma geral uma quártica

$$k_n \frac{315}{208\pi} \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}(\beta_n r)^2 + \frac{19}{24}(\beta_n r)^3 - \frac{5}{32}(\beta_n r)^4 \right), \quad (4.53)$$

pode ser reescrita como

$$c_n \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}\beta_n^2 r^2 + \frac{19}{24}\beta_n^3 r^3 - \frac{5}{32}\beta_n^4 r^4 \right). \quad (4.54)$$

Então sejam as quárticas

$$q_1 = c_1 \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}\beta_1^2 r^2 + \frac{19}{24}\beta_1^3 r^3 - \frac{5}{32}\beta_1^4 r^4 \right), \quad (4.55)$$

$$q_2 = c_2 \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}\beta_2^2 r^2 + \frac{19}{24}\beta_2^3 r^3 - \frac{5}{32}\beta_2^4 r^4 \right), \quad (4.56)$$

$$q_3 = c_3 \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}\beta_3^2 r^2 + \frac{19}{24}\beta_3^3 r^3 - \frac{5}{32}\beta_3^4 r^4 \right), \quad (4.57)$$

$$q_4 = c_4 \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}\beta_4^2 r^2 + \frac{19}{24}\beta_4^3 r^3 - \frac{5}{32}\beta_4^4 r^4 \right), \quad (4.58)$$

$$q_5 = c_5 \left(\frac{2}{3} - \frac{9}{8}\beta_5^2 r^2 + \frac{19}{24}\beta_5^3 r^3 - \frac{5}{32}\beta_5^4 r^4 \right). \quad (4.59)$$

E as bases

$$\begin{aligned}
STO - 3P &= \frac{64}{96} (c_1 + c_2 + c_3) - \frac{108}{96} (\beta_1^2 c_1 + \beta_2^2 c_2 + \beta_3^2 c_3) r^2 \\
&+ \frac{76}{96} (\beta_1^3 c_1 + \beta_2^3 c_2 + \beta_3^3 c_3) r^3 - \frac{15}{96} (\beta_1^4 c_1 + \beta_2^4 c_2 + \beta_3^4 c_3) r^4, \quad (4.60)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
STO - 4P &= \frac{64}{96} (c_1 + c_2 + c_3 + c_4) \\
&- \frac{108}{96} (\beta_1^2 c_1 + \beta_2^2 c_2 + \beta_3^2 c_3 + \beta_4^2 c_4) r^2 \\
&+ \frac{76}{96} (\beta_1^3 c_1 + \beta_2^3 c_2 + \beta_3^3 c_3 + \beta_4^3 c_4) r^3 \\
&- \frac{15}{96} (\beta_1^4 c_1 + \beta_2^4 c_2 + \beta_3^4 c_3 + \beta_4^4 c_4) r^4, \quad (4.61)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
STO - 5P &= \frac{64}{96} (c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5) \\
&- \frac{108}{96} (\beta_1^2 c_1 + \beta_2^2 c_2 + \beta_3^2 c_3 + \beta_4^2 c_4 + \beta_5^2 c_5) r^2 \\
&+ \frac{76}{96} (\beta_1^3 c_1 + \beta_2^3 c_2 + \beta_3^3 c_3 + \beta_4^3 c_4 + \beta_5^3 c_5) r^3 \\
&- \frac{15}{96} (\beta_1^4 c_1 + \beta_2^4 c_2 + \beta_3^4 c_3 + \beta_4^4 c_4 + \beta_5^4 c_5) r^4. \quad (4.62)
\end{aligned}$$

Podemos perceber que a soma de n quárticas sempre será uma quártica

$$STO - nP = K_1 + K_2 r^2 + K_3 r^3 + K_4 r^4. \quad (4.63)$$

E ainda pelo método de Horner

$$STO - nP = K_1 + r(K_2 + r^2(K_1 + K_4 r)). \quad (4.64)$$

Isso implica também um imenso ganho em termos de custo computacional para calcular as integrais atômicas. Por exemplo, para calcular S_{12} utilizando uma STO-nP sempre será a integral de uma função polinomial de grau 10, enquanto que para calcular a mesma integral usando uma STO-nG, ela será composta por n^2 gaussianas.

Capítulo 5

Conclusões

Todos os PTOs demonstram uma semelhança notável com as gaussianas, tornando-os adequados como funções de base na criação de conjuntos para aplicações em química computacional. A natureza polinomial dessas funções pode proporcionar cálculos mais rápidos. No quesito custo computacional, destaco a PTO-3. Diferente das demais, a soma de n quárticas resultará em uma única quártica. Enquanto que na escolha de uma base gaussiana deve-se ter cuidado para não escolher uma com muitos termos, a PTO-3 pode ter quantas quártica se ache necessário sem custo computacional adicional.

Podemos utilizar o PTO-1 pois ele apresenta um resultado melhor para o cálculo de energia do átomo de Hélio e da molécula de H_2 , demonstrando ser viável para cálculos químico-quânticos.

Algumas funções de base podem ser melhores para se calcular os valores de determinadas matrizes do que outras. Por exemplo, os valores dos elementos das matrizes quando utilizado o PTO-2 são muito semelhantes de quando utilizado uma base GTO, com exceção dos elementos t_{11} e t_{21} da matriz T . Ao substituir a matriz T da PTO-2 pela matriz T da PTO-1 o resultado foi excelente. Vale ressaltar que os termos t_{11} e t_{21} tem em comum a necessidade de calcular a derivada de segunda ordem de Φ_1 . E ainda de acordo com [GRIFFITHS \[17\] \(1995\)](#),

“[...]você pode usar qualquer função teste Ψ (normalizada), e isso, por um lado, é verdade. Entretanto, para funções descontínuas, são necessários alguns dribles para atribuir um significado razoável à segunda derivada (da qual você precisa, a fim de calcular $\langle T \rangle$). No entanto, funções contínuas com dobras são alvos fáceis, desde que você seja cuidadoso;” (p. 217).

Isso se aplica perfeitamente ao caso do PTO-2.

A implementação dos PTOs foi feita inicial ajustando funções polinomiais à bases gaussianas conhecidas. No entanto, utilizando métodos de otimização foi possível determinar parâmetros melhores para a PTO-3 obtendo assim ótimos resultados para a molécula de H_2 .

Por fim, para a criação de novas funções de base é necessário as integrais analíticas. Para a PTO-1 torna-se totalmente impraticável devido à quantidade de termos no denominador. Até mesmo a integral “mais simples” que seria a S_{22} já seria um desafio substancial. Tanto para a PTO-2 como para a PTO-3, foi possível determinar as formas analíticas de suas integrais, visto que as funções são somas de potências. Assim foi criada uma base STO-3P com parâmetros ajustados para o molécula de H_2 a qual obteve o melhor resultado deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] ALCÁCER, L., 2007, *Introdução à química quântica computacional*. 1 ed. Lisboa, IST Press.
- [2] ALEXANDER, M. H., 2012, *Lecture Notes and Instructional Material in Theoretical Chemistry*. Techreport, University of Maryland, College Park. Disponível em: <<https://www2.chem.umd.edu/groups/alexander/teaching>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [3] ARRUDA, P. M., 2009, *ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE CONJUNTOS DE BASES PARA CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS*. Tese de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES. Disponível em: <<http://repositorio.ufes.br/handle/10/4773>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [4] ATKINS, P., JONES, L., LAVERMAN, L., 2018, *PRINCÍPIOS DE QUÍMICA QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO AMBIENTE*. 7 ed. São Paulo, bookman.
- [5] ATKINS, P. W., PAULA, J. D., 2012, *Físico-Química*. 9 ed. Rio de Janeiro, GEN.
- [6] AZZOLINI, N., 2016, *ESTUDO DOS EFEITOS DOS CONJUNTOS DE BASE SOBRE A DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR E DO ESPALHAMENTO ELÉTRON-MOLÉCULA: H₂, N₂ e O₂*. Trabalho de conclusão de curso, UFPR, Pato Branco, PR. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/15293/3/PB_DAQUI_2016_2_3.pdf>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [7] BORN, M., 1926, “Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge”, *Zeitschrift für Physik*, v. 37 (jun.), pp. 863—867. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01397477>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [8] BOYS, S. F., 1950, “Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System”, *Pro-*

- ceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 200 (ago.), pp. 542–554. Disponível em: <<https://elib.bsu.by/handle/123456789/154387>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [9] CARVALHO, M. M., 2014, *Aplicação do Método Variacional na Mecânica Quântica: Átomo de Hélio*. Relatório, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. Disponível em: <https://www.ifsc.usp.br/~lattice/wp-content/uploads/2014/12/trabalho_milena.pdf>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [10] CONTRIBUTORS, W., 2024, *Nelder–Mead method* — *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nelder%E2%80%93Mead_method>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [11] COOK, D. B., 1998, *Handbook of Computational Quantum Chemistry*. 1 ed. New York, Dover Publications.
- [12] CORONGIU, G., CLEMENTI, E., 2009, “Energy and density analyses of the H₂ molecule from the united atom to dissociation: The $^1\Sigma_g^+$ states”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 131 (jun.), pp. 1–16. Disponível em: <<http://doi.org/10.1063/1.3168506>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [13] DA SILVA, J. R., 2014, *APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAN EM POÇOS QUÂNTICOS UNIDIMENSIONAIS: UMA PROPOSTA DE TRANSPOSIÇÃO DIDÁTICA*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, PR. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/40227>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [14] DA SILVA, R. C. B., 2019, *Físico-Química*. 1 ed. Fortaleza, EdUECE.
- [15] DE CARVALHO, G. A. U., 2023, *Introducing Polynomial-Type Orbitals*. Tech-report, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.
- [16] FOCK, V. A., 1930, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Zeitschrift für Physik*, v. 61 (jan.), pp. 126—148. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01340294>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [17] GRIFFITHS, D. J., 1995, *INTRODUCTION TO QUANTUM MECHANICS*. 1 ed. New Jersey, Prentice Hall.

- [18] HARTREE, D. R., 1928, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 24 (jan.), pp. 89—110. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [19] HELGAKER, T., JORGENSEN, P., OLSEN, T., 2000, *Molecular Electronic Structure Theory*. 1 ed. Chichester, WILEY.
- [20] LEVINE, I. N., 2012, *Físico-Química*. 6 ed. Rio de Janeiro, GEN.
- [21] LEVINE, I. N., 2013, *Quantum Chemistry*. 7 ed. New York, Pearson Education.
- [22] LIU, M. B., LIU, G. R., LAM, K. Y., 2002, “Constructing smoothing functions in smoothed particle hydrodynamics with applications”, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, v. 155 (out.), pp. 263–284. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0377-0427\(02\)00869-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0427(02)00869-5)>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [23] MARTIN, J., 2018, *Simple Quantum Chemistry: Hartree-Fock in Python*. Disponível em: <<https://nznano.blogspot.com/2018/03>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [24] MORGON, N. H., CUSTÓDIO, R., 2001, “Funções de Base: O Ajuste Variacional”, *Revista Chemkeys*, v. 2 (fev.), pp. 1–15. Disponível em: <<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9636>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [25] PERLT, E., 2021, *Basis Sets in Computational Chemistry*. 1 ed. Irvine, Springer.
- [26] QUINN, C. M., 2002, *Computational Quantum Chemistry: An Interactive Introduction to Basis Set Theory*. 1 ed. San Diego, Academic Press.
- [27] RESENDE, S. M., 2004, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2 ed. São Paulo, Editora Livraria da Física.
- [28] ROOTHAAN, C. C. J., 1951, “New Developments in Molecular Orbital Theory”, *REVIEWS OF Modern Physics*, v. 23 (abr.), pp. 69—89. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [29] SANTOS, R. L. D. C. D., 2021, *AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA COMPUTACIONAL DE REPRESENTAÇÕES POLINOMIAIS DE FUNÇÕES*

GAUSSIANAS NO CÁLCULO DA DENSIDADE ELETRÔNICA TOTAL E DOS ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA. Techreport, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

- [30] SCHIFF, L. I., 1969, *quantum mechanics*. 3 ed. New York, McGraw Hill / Asia.
- [31] SCHRÖDINGER, E., 1926, “Quantisierung als Eigenwertproblem”, *Annalen der Physik*, v. 2 (jan.), pp. 361–376. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [32] SHAW, R. A., HILL, J. G., 2023, “BasisOpt: A Python package for quantum chemistry basis set optimization”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 159 (jul.), pp. 1–13. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0157878>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [33] SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., 2003, *Química Inorgânica*. 3 ed. São Paulo, bookman.
- [34] SZABO, A., OSTLUND, N. S., 1996, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1 ed. Mineloa, Dover Publications.
- [35] TECHNOLOGY, N. I. S., 2024, *NIST: Atomic Spectra Database - Ionization Energies Form.* Disponível em: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [36] TELLO, A. C. M., 2016, *Geração de Conjuntos de Funções de Base Gaussianas para Metais de Transição do Sc - Zn a partir do Método da Coordenada Geradora Polinomial*. Tese de doutorado, USP, São Carlos, SP. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/T.75.2017.tde-08022017-140934>>. Acesso em: 26 de julho de 2024.
- [37] VIANNA, J. D. M., FAZZIO, A., CANUTO, S., 2004, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. 1 ed. São Paulo, Livraria da Física.

Apêndice A

Cálculo das Integrais de Coulumb e
das integrais dos elementos das
Matrizes S, V e T - Wolfram
Mathematica

In[12]:= (*MATRIZ POTENCIAL NUCLEAR (V)*)

In[13]:= **V11** = Integrate[
 Integrate[Integrate[(GT01[r]) * -2 / r * (GT01[r]) * r^2 Sin[theta], {r, 0, Infinity}],
 {theta, 0, Pi}], {phi, 0, 2 Pi}]

Out[13]=
 -5.48969

In[14]:= **V12** = Integrate[
 Integrate[Integrate[(GT01[r]) * -2 / r * (GT02[r]) * r^2 Sin[theta], {r, 0, Infinity}],
 {theta, 0, Pi}], {phi, 0, 2 Pi}]

Out[14]=
 -2.23529

In[15]:= **V21** = Integrate[
 Integrate[Integrate[(GT02[r]) * -2 / r * (GT01[r]) * r^2 Sin[theta], {r, 0, Infinity}],
 {theta, 0, Pi}], {phi, 0, 2 Pi}]

Out[15]=
 -2.23529

In[16]:= **V22** = Integrate[
 Integrate[Integrate[(GT02[r]) * -2 / r * (GT02[r]) * r^2 Sin[theta], {r, 0, Infinity}],
 {theta, 0, Pi}], {phi, 0, 2 Pi}]

Out[16]=
 -1.97513

In[17]:= **MatrixForm**[V = {{V11, V12}, {V21, V22}}]

Out[17]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} -5.48969 & -2.23529 \\ -2.23529 & -1.97513 \end{pmatrix}$$

In[18]:= (*-----*)

In[19]:= (*MATRIZ ENERGIA CINÉTICA (T)*)

In[20]:= **T11** =
 -1 / 2 * Integrate[Integrate[Integrate[(GT01[r]) * 1 / r^2 * D[r^2 * D[GT01[r], r], r] *
 r^2 * Sin[theta], {r, 0, Infinity}], {theta, 0, Pi}], {phi, 0, 2 Pi}]

Out[20]=
 3.91612

In[21]:= **T12 =**

$$-1/2 * \int \int \int (GT01[r]) * 1 / r^2 * D[r^2 * D[GT02[r], r], r] * r^2 * \sin[\theta], \{r, 0, \text{Infinity}\}, \{\theta, 0, \text{Pi}\}, \{\phi, 0, 2\text{Pi}\}$$

Out[21]=
 0.578949

In[22]:= **T21 =**

$$-1/2 * \int \int \int (GT02[r]) * 1 / r^2 * D[r^2 * D[GT01[r], r], r] * r^2 * \sin[\theta], \{r, 0, \text{Infinity}\}, \{\theta, 0, \text{Pi}\}, \{\phi, 0, 2\text{Pi}\}$$

Out[22]=
 0.578949

In[23]:= **T22 =**

$$-1/2 * \int \int \int (GT02[r]) * 1 / r^2 * D[r^2 * D[GT02[r], r], r] * r^2 * \sin[\theta], \{r, 0, \text{Infinity}\}, \{\theta, 0, \text{Pi}\}, \{\phi, 0, 2\text{Pi}\}$$

Out[23]=
 0.574489

In[24]:= **MatrixForm[T = {{T11, T12}, {T21, T22}}**
 [forma de matriz]

Out[24]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} 3.91612 & 0.578949 \\ 0.578949 & 0.574489 \end{pmatrix}$$

In[25]:= (*-----*)

In[26]:= (*DEFININDO AS FUNÇÕES DE BASE GAUSSIANAS PARA
 CÁLCULO DAS INTEGRAIS DE INTERAÇÃO ELÉTRON-ELÉTRON (COULUMB) *)

In[27]:= **GT01c[r1_] = ((0.1752298718 * ((2 * 13.6267 / Pi) ^ (3 / 4)) * Exp[-13.6267 * r1^2]) +
 (0.8934823465 * ((2 * 1.99935 / Pi) ^ (3 / 4)) * Exp[-1.99935 * r1^2]))**

Out[27]=

$$0.88575 e^{-13.6267 r1^2} + 1.07069 e^{-1.99935 r1^2}$$

In[28]:= **GT01c[r2_] = ((0.1752298718 * ((2 * 13.6267 / Pi) ^ (3 / 4)) * Exp[-13.6267 * r2^2]) +
 (0.8934823465 * ((2 * 1.99935 / Pi) ^ (3 / 4)) * Exp[-1.99935 * r2^2]))**

Out[28]=

$$0.88575 e^{-13.6267 r2^2} + 1.07069 e^{-1.99935 r2^2}$$

In[29]:= **GT02c[r1_] = (((2 * 0.382993 / Pi) ^ (3 / 4)) * Exp[-0.382993 * r1^2])**

Out[29]=

$$0.346979 e^{-0.382993 r1^2}$$

```

In[30]:= GT02c[r2_] = ((2 * 0.382993 / Pi) ^ (3 / 4)) * Exp[-0.382993 * r2^2]
Out[30]=
0.346979 e-0.382993 r22

In[31]:= (*-----*)
In[32]:= (*CÁLCULO DAS INTEGRAIS DE INTERAÇÃO ELÉTRON-ELÉTRON (COULUMB) *)
In[33]:= V1111 =
16 * Pi^2 * (NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT01c[r2] * GT01c[r1] * GT01c[r2] * r1 r2^2,
    {r2, 0, r1}], {r1, 0, Infinity}] + NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] *
    GT01c[r2] * GT01c[r1] * GT01c[r2] * r1^2 r2, {r1, 0, r2}], {r2, 0, Infinity}])
Out[33]=
1.80325

In[34]:= V1112 = V1211 =
V1211 = V2111 = 16 * Pi^2 * (NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT01c[r2] * GT01c[r1] *
    GT02c[r2] * r1 r2^2, {r2, 0, r1}], {r1, 0, Infinity}] +
    NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT01c[r2] * GT01c[r1] * GT02c[r2] * r1^2 r2,
    {r1, 0, r2}], {r2, 0, Infinity}])
Out[34]=
0.876507

In[35]:= V1122 = V2211 =
V2112 = V1221 = 16 * Pi^2 * (NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT01c[r2] * GT02c[r1] *
    GT02c[r2] * r1 r2^2, {r2, 0, r1}], {r1, 0, Infinity}] +
    NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT01c[r2] * GT02c[r1] * GT02c[r2] * r1^2 r2,
    {r1, 0, r2}], {r2, 0, Infinity}])
Out[35]=
0.452077

In[36]:= V1212 = V2121 =
16 * Pi^2 * (NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT02c[r2] * GT01c[r1] * GT02c[r2] * r1 r2^2,
    {r2, 0, r1}], {r1, 0, Infinity}] + NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] *
    GT02c[r2] * GT01c[r1] * GT02c[r2] * r1^2 r2, {r1, 0, r2}], {r2, 0, Infinity}])
Out[36]=
0.917008

```

In[37]:= **V1222 = V2122 =**

$$\begin{aligned}
 \mathbf{V2212 = V2221 = 16 * \text{Pi}^2 * (NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT02c[r2] * GT02c[r1] *} \\
 & \text{GT02c[r2] * r1 r2}^2, \{r2, 0, r1\}], \{r1, 0, \text{Infinity}\}] + \\
 & \text{NIntegrate[Integrate[GT01c[r1] * GT02c[r2] * GT02c[r1] * GT02c[r2] * r1}^2 \text{ r2,} \\
 & \{r1, 0, r2\}], \{r2, 0, \text{Infinity}\})}
 \end{aligned}$$

Out[37]=

0.514678

In[38]:= **V2222 =**

$$\begin{aligned}
 \mathbf{16 * \text{Pi}^2 * (NIntegrate[Integrate[GT02c[r1] * GT02c[r2] * GT02c[r1] * GT02c[r2] * r1 r2}^2,} \\
 & \{r2, 0, r1\}], \{r1, 0, \text{Infinity}\}] + NIntegrate[Integrate[GT02c[r1] *} \\
 & \text{GT02c[r2] * GT02c[r1] * GT02c[r2] * r1}^2 \text{ r2, \{r1, 0, r2\}], \{r2, 0, \text{Infinity}\})}
 \end{aligned}$$

Out[38]=

0.698314

Apêndice B

SCF - Python

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 #PARÂMETRO DELTA DO MÉTODO SCF
5 delta = 1e-10
6
7 #CHUTE INICIAL
8 c1 = 1
9 c2 = 1
10
11 #INTEGRAIS DE REPULSÃO ELÉTRON-ELÉTRON - COULUMB
12 V1111 = 1.80325
13 V1112 = V1121 = V1211 = V2111 = 0.876507
14 V1122 = V2211 = V2112 = V1221 = 0.452077
15 V1212 = V2121 = 0.917008
16 V1222 = V2122 = V2212 = V2221 = 0.514678
17 V2222 = 0.698314
18
19 #MATRIZ POTENCIAL ELÉTRON-NÚCLEO
20 V = np.array([[ -5.48969, -2.23529],
21              [ -2.23529, -1.97513]])
22
23 #MATRIZ ENERGIA CINÉTICA
24 T = np.array([[ 3.91612, 0.578949],
25              [ 0.578949, 0.5744898]])
26
27 #MATRIZ SOBREPOSIÇÃO
28 S = np.array([[ 1, 0.595216],
29              [ 0.595216, 1]])
30
31 #MATRIZ s
32 s = np.diag(np.linalg.eigvals(S))
33
```

```

34 #MATRIZ s'
35 slinha = np.array([[s[0, 0]**(-1/2), 0],
36                   [0, (s[1, 1])**(-1/2)]])
37
38 #MATRIZ U
39 U = np.array([[2**(-1/2), 2**(-1/2)],
40              [2**(-1/2), -2**(-1/2)]])
41
42 #MATRIZ HAMILTONIANA
43 H = V + T
44
45 #MATRIZ TRANSFORMAÇÃO X
46 X = np.dot(U, slinha)
47
48 #MATRIX X'
49 Xlinha = np.conjugate(X.T)
50
51 #PRIMEIROS COEFICIENTES
52 C = np.array([[c1], [c2]])
53
54 #PRIMEIRA MATRIZ D
55 D = 2*np.dot(C, C.T)
56
57 ##### GERAR O GRÁFICO #####
58 iteração = 0
59 E_values = []
60 ##### GERAR O GRÁFICO #####
61
62 #PRIMEIRO VALOR PARA O TRAÇO DA MATRIZ DENSIDADE
63 N_anterior = 0
64
65 ##### SCF #####
66 while True:
67     #ELEMENTOS DA MATRIZ DENSIDADE
68     G11 = (D[0][0])*(V1111-0.5*V1111)+(D[0][1])*(V1112-0.5*V1211)+\
69           (D[1][0])*(V1121-0.5*V1121)+(D[1][1])*(V1122-0.5*V1221)
70     G12 = (D[0][0])*(V1211-0.5*V1112)+(D[0][1])*(V1212-0.5*V1212)+\
71           (D[1][0])*(V1221-0.5*V1122)+(D[1][1])*(V1222-0.5*V1222)
72     G21 = (D[0][0])*(V2111-0.5*V2111)+(D[0][1])*(V2112-0.5*V2211)+\
73           (D[1][0])*(V2121-0.5*V2121)+(D[1][1])*(V2122-0.5*V2221)
74     G22 = (D[0][0])*(V2211-0.5*V2112)+(D[0][1])*(V2212-0.5*V2212)+\
75           (D[1][0])*(V2221-0.5*V2122)+(D[1][1])*(V2222-0.5*V2222)
76
77     #MATRIZ DENSIDADE
78     G = np.array([[G11, G12],
79                  [G21, G22]])
80

```

```

81 #MATRIZ DE FOCK
82 F = H+G
83
84 #MATRIZ F'
85 Flinha = np.dot(Xlinha, np.dot(F, X))
86
87 #ENERGIAS E COEFICIENTES
88 energias, coeficientes = np.linalg.eig(Flinha)
89
90 C = np.dot(X,coeficientes)
91
92 #NOVA MATRIZ C
93 C1 = np.array([[C[0][0]],
94               [C[1][0]]])
95
96 #NOVA MATRIZ C'
97 C2 = np.conjugate(C1.T)
98
99 #NOVA MATRIZ D
100 Dn = 2*np.dot(C1,C2)
101
102 #ELEMENTOS DA NOVA MATRIZ DENSIDADE
103 Gn11 = (Dn[0][0])*(V1111-0.5*V1111)+(Dn[0][1])*(V1112-0.5*V1211
104 ) \
105       + (Dn[1][0])*(V1121-0.5*V1121)+(Dn[1][1])*(V1122-0.5*V1221
106 )
107 Gn12 = (Dn[0][0])*(V1211-0.5*V1112)+(Dn[0][1])*(V1212-0.5*V1212
108 ) \
109       + (Dn[1][0])*(V1221-0.5*V1122)+(Dn[1][1])*(V1222-0.5*V1222
110 )
111 Gn21 = (Dn[0][0])*(V2111-0.5*V2111)+(Dn[0][1])*(V2112-0.5*V2211
112 ) \
113       + (Dn[1][0])*(V2121-0.5*V2121)+(Dn[1][1])*(V2122-0.5*V2221
114 )
115 Gn22 = (Dn[0][0])*(V2211-0.5*V2112)+(Dn[0][1])*(V2212-0.5*V2212
116 ) \
117       + (Dn[1][0])*(V2221-0.5*V2122)+(Dn[1][1])*(V2222-0.5*V2222
118 )
119
120 #NOVA MATRIZ DENSIDADE
121 Gn = np.array([[Gn11, Gn12],
122               [Gn21, Gn22]])
123
124 #NOVA MATRIZ DE FOCK
125 Fn = H+Gn
126
127 #NOVA ENERGIA

```

```

120     E = np.trace(np.dot(Dn,(Fn+H))) / 2
121     N = np.linalg.norm(D)
122
123     ##### GERAR O GRÁFICO #####
124     E_values.append(E)
125     ##### GERAR O GRÁFICO #####
126
127     print(f"Iteração {iteração+1}: E = {E}")
128
129     #COMPARA NOVA ENERGIA COM A ANTERIOR
130     if abs(N-N_anterior) < delta:
131         break
132
133     #ATUALIZA O VALOR DA NORMA DA MATRIZ DENSIDADE PARA A NOVA
ITERAÇÃO
134     N_anterior = N
135
136     #ATUALIZA A MATRIZ DENSIDADE PARA A NOVA ITERAÇÃO
137     D = Dn
138     iteração += 1
139     ##### SCF #####
140
141     #RESULTADOS
142     print("Número total de iterações:", iteração+1)
143     print("Energia final:", E)
144     print("Matriz Densidade final:")
145     print(Dn)
146
147     #GRÁFICO
148     x = np.linspace(1,iteração+1,iteração+1)
149     plt.figure(figsize=(12,6)),dpi=300)
150     plt.plot(x,E_values,label="E_HR",linewidth=4)
151     plt.xticks(fontsize=18)
152     plt.yticks(fontsize=18)
153     plt.xlabel("Iterações", fontsize=18)
154     plt.ylabel("Energia Hartree", fontsize=18)
155     plt.grid(True)
156     plt.legend(fontsize=18)

```

Apêndice C

Custo Computacional - Python

```
1 import timeit
2 import numpy as np
3
4 #NÚMERO DE EXECUÇÕES DO CÓDIGO A SEREM REALIZADAS DURANTE A MEDIÇÃO
   DE TEMPO.
5 exec = 1000000
6
7 def GTO(r):
8     resultado = GTO
9     return resultado
10
11 def PTO(r):
12     resultado = PTO
13     return resultado
14
15 valores_de_r = np.linspace(0, 6, 13)
16
17 tempos_execucao_GTO = []
18 tempos_execucao_PTO = []
19
20 for r in valores_de_r:
21     tempo_execucao_GTO = timeit.timeit(f"GTO({r})", globals=globals
   (), number=exec)
22     print(f"Tempo de execução para r = {r} (GTO): {
   tempo_execucao_GTO} segundos")
23     tempo_execucao_PTO = timeit.timeit(f"PTO({r})", globals=globals
   (), number=exec)
24
25     tempos_execucao_GTO.append(tempo_execucao_GTO)
26     print(f"Tempo de execução para r = {r} (PTO): {
   tempo_execucao_PTO} segundos")
27     tempos_execucao_PTO.append(tempo_execucao_PTO)
28
```

```
29 media_aritmetica_GTO = sum(tempo_execucao_GTO) / len(
    tempo_execucao_GTO)
30 media_aritmetica_PTO = sum(tempo_execucao_PTO) / len(
    tempo_execucao_PTO)
31
32 print(f"\nMédia dos Tempos de Execução para GTO: {
    media_aritmetica_GTO} segundos")
33 print(f"Média dos Tempos de Execução para PTO: {
    media_aritmetica_PTO} segundos")
```

Apêndice D

H2 PTO-3 - Python

```
1 import numpy as np
2 from scipy.integrate import quad
3 from scipy.misc import derivative
4 from scipy.optimize import fsolve
5 from scipy import linalg as la
6 import matplotlib.pyplot as plt
7
8 '''PARÂMETROS'''
9 b1 = 1.5878822216205974
10 b2 = 0.6777415960878089
11 b3 = 0.35271391178220823
12 k1 = 0.861653121578421
13 k2 = 0.8333480170229904
14 k3 = 0.25977263625532737
15 '''PARÂMETROS'''
16
17
18 '''DETERMINANDO O DOMÍNIO DAS FUNÇÕES E A CONSTANTE DE NORMALIZAÇÃO
19 '''
20 const1 = k1*(315/(208*np.pi))
21 const2 = k2*(315/(208*np.pi))
22 const3 = k3*(315/(208*np.pi))
23 Rb = 1.07642
24 def func1(r):
25     return const1*(2/3-(9/8)*(r*b1)**2+(19/24)*(r*b1)**3-(5/32)*(r*
26     b1)**4)
27 def func2(r):
28     return const2*(2/3-(9/8)*(r*b2)**2+(19/24)*(r*b2)**3-(5/32)*(r*
29     b2)**4)
30 def func3(r):
31     return const3*(2/3-(9/8)*(r*b3)**2+(19/24)*(r*b3)**3-(5/32)*(r*
32     b3)**4)
33 def func4(r):
```

```

30     return const1*(2/3-(9/8)*((r-Rb)*b1)**2+(19/24)*(abs(r-Rb)*b1)
    **3-((5/32)*(r-Rb)*b1)**4)
31 def func5(r):
32     return const2*(2/3-(9/8)*((r-Rb)*b2)**2+(19/24)*(abs(r-Rb)*b2)
    **3-((5/32)*(r-Rb)*b2)**4)
33 def func6(r):
34     return const3*(2/3-(9/8)*((r-Rb)*b3)**2+(19/24)*(abs(r-Rb)*b3)
    **3-((5/32)*(r-Rb)*b3)**4)
35
36 initial_guess1 = 0.01
37 initial_guess2 = 0.01
38 initial_guess3 = 0.01
39
40 D1 = fsolve(func1, initial_guess1)
41 D2 = fsolve(func2, initial_guess2)
42 D3 = fsolve(func3, initial_guess3)
43
44 def i(r):
45     if r < D1:
46         return func1(r)+func2(r)+func3(r)
47     elif r < D2:
48         return func2(r)+func3(r)
49     elif r < D3:
50         return func3(r)
51     else:
52         return 0
53
54 def j(r):
55     if r < D1:
56         return func4(r)+func5(r)+func6(r)
57     elif r < D2:
58         return func5(r)+func6(r)
59     elif r < D3:
60         return func6(r)
61     else:
62         return 0
63
64 N1, _ = quad(lambda r: (i(r)**2)*(r**2), 0, np.inf, limit=25)
65 N2, _ = quad(lambda r: (j(r)**2)*(r**2), Rb, np.inf, limit=25)
66
67 N1 *= 12.566370614359172
68 N2 *= 12.566370614359172
69 '''DETERMINANDO O DOMÍNIO DAS FUNÇÕES E A CONSTANTE DE NORMALIZAÇÃO
    '''
70
71
72 '''FUNÇÕES NORMALIZADAS E COM OS RESPECTIVOS DOMÍNIOS'''

```

```

73 def p1(r):
74     return ((1/N1)**(1/2))*const1*(2/3-(9/8)*(r*b1)**2+(19/24)*(r*
    b1)**3-(5/32)*(r*b1)**4)
75 def p2(r):
76     return ((1/N1)**(1/2))*const2*(2/3-(9/8)*(r*b2)**2+(19/24)*(r*
    b2)**3-(5/32)*(r*b2)**4)
77 def p3(r):
78     return ((1/N1)**(1/2))*const3*(2/3-(9/8)*(r*b3)**2+(19/24)*(r*
    b3)**3-(5/32)*(r*b3)**4)
79 def p4(r):
80     return ((1/N2)**(1/2))*const1*(2/3-(9/8)*((r-Rb)*b1)**2+(19/24)
    *(abs(r-Rb)*b1)**3-((5/32)*(r-Rb)*b1)**4)
81 def p5(r):
82     return ((1/N2)**(1/2))*const2*(2/3-(9/8)*((r-Rb)*b2)**2+(19/24)
    *(abs(r-Rb)*b2)**3-((5/32)*(r-Rb)*b2)**4)
83 def p6(r):
84     return ((1/N2)**(1/2))*const3*(2/3-(9/8)*((r-Rb)*b3)**2+(19/24)
    *(abs(r-Rb)*b3)**3-((5/32)*(r-Rb)*b3)**4)
85
86 def g(r):
87     if r < D1:
88         return p1(r)+p2(r)+p3(r)
89     elif r < D2:
90         return p2(r)+p3(r)
91     elif r < D3:
92         return p3(r)
93     else:
94         return 0
95
96 def h(r):
97     if r < D1:
98         return p4(r)+p5(r)+p6(r)
99     elif r < D2:
100        return p5(r)+p6(r)
101    elif r < D3:
102        return p6(r)
103    else:
104        return 0
105
106 def integrand_gh(r):
107    return g(r)*h(r)*(r**2)
108
109 def integrand_hg(r):
110    return h(r)*g(r)*(r**2)
111
112 def integrand_v11(r):
113    if r != 0:

```

```

114     return g(r)*(-1/r)*g(r)*(r**2)
115 else:
116     return 0
117
118 def integrand_v12(r):
119     if r != 0:
120         return g(r)*(-1/r)*h(r)*(r**2)
121     else:
122         return 0
123
124 def integrand_v21(r):
125     if r != 0:
126         return h(r)*(-1/r)*g(r)*(r**2)
127     else:
128         return 0
129
130 def integrand_v22(r):
131     if r != 0:
132         return h(r)*(-1/r)*h(r)*(r**2)
133     else:
134         return 0
135
136 def integrand_t11(r):
137     return (r**2)*derivative(g, r, dx=1e-6)
138
139 def integrand_t12(r):
140     return (r**2)*derivative(h, r, dx=1e-6)
141
142 def integrand_t11a(r):
143     return g(r)*derivative(integrand_t11, r, dx=1e-6)
144
145 def integrand_t12a(r):
146     return g(r)*derivative(integrand_t12, r, dx=1e-6)
147 '''FUNÇÕES NORMALIZADAS E COM OS RESPECTIVOS DOMÍNIOS'''
148
149
150 '''CÁLCULOS DAS INTEGRAIS'''
151 S11, _ = quad(lambda r: (g(r)**2)*(r**2), 0, np.inf, limit=25)
152 S12, _ = quad(integrand_gh, Rb, np.inf, limit=25)
153 S21, _ = quad(integrand_hg, Rb, np.inf, limit=25)
154 S22, _ = quad(lambda r: (h(r)**2)*(r**2), Rb, np.inf, limit=25)
155
156 V11, _ = quad(integrand_v11, 0, np.inf, limit=25)
157 V12, _ = quad(integrand_v12, Rb, np.inf, limit=25)
158 V21, _ = quad(integrand_v21, Rb, np.inf, limit=25)
159 V22, _ = quad(integrand_v22, Rb, np.inf, limit=25)
160

```

```

161 T11, _ = quad(integrand_t11a, 0, np.inf, limit=25)
162 T12, _ = quad(integrand_t12a, Rb, np.inf, limit=25)
163
164 S11 *= 12.566370614359172
165 S12 *= 12.566370614359172
166 S21 *= 12.566370614359172
167 S22 *= 12.566370614359172
168
169 V11 *= 12.57290512707864
170 V12 *= 18.539044033111065
171 V21 *= 18.539044033111065
172 V22 *= 14.584464407770701
173
174 T11 *= -6.3144127381562685
175 T12 *= -4.153039241965588
176
177 def integrand_inner(r2, r1):
178     return g(r1)*g(r2)*g(r1)*g(r2)*r1*(r2**2)
179
180 def integrand_outer(r1):
181     return quad(lambda r2: integrand_inner(r2, r1), 0, r1)[0]
182
183 def integrand_inner_reverse(r1, r2):
184     return g(r1)*g(r2)*g(r1)*g(r2)*(r1**2)*r2
185
186 def integrand_outer_reverse(r2):
187     return quad(lambda r1: integrand_inner_reverse(r1, r2), 0, r2)
188     [0]
189
189 V1111_part1, _ = quad(integrand_outer, 0, np.inf, limit=25)
190 V1111_part2, _ = quad(integrand_outer_reverse, 0, np.inf, limit=25)
191
192 V1111 = 158.04000135376367*(V1111_part1+V1111_part2)
193
194 def integrand_inner_V1112(r2, r1):
195     return g(r1)*g(r2)*g(r1)*h(r2)*r1*(r2**2)
196
197 def integrand_outer_V1112(r1):
198     return quad(lambda r2: integrand_inner_V1112(r2, r1), 0, r1)[0]
199
200 def integrand_inner_reverse_V1112(r1, r2):
201     return g(r1)*g(r2)*g(r1)*h(r2)*(r1**2)*r2
202
203 def integrand_outer_reverse_V1112(r2):
204     return quad(lambda r1: integrand_inner_reverse_V1112(r1, r2),
205     0, r2)[0]

```

```

206 V1112_part1, _ = quad(integrand_outer_V1112, 0, np.inf, limit=25)
207 V1112_part2, _ = quad(integrand_outer_reverse_V1112, 0, np.inf,
    limit=25)
208
209 V1112 = 101.17184604747386*(V1112_part1+V1112_part2)
210
211 def integrand_inner_v1221(r2, r1):
212     return g(r1)*g(r2)*h(r1)*h(r2)*r1*(r2**2)
213
214 def integrand_outer_v1221(r1):
215     return quad(lambda r2: integrand_inner_v1221(r2, r1), 0, r1)[0]
216
217 def integrand_inner_reverse_v1221(r1, r2):
218     return g(r1)*g(r2)*h(r1)*h(r2)*(r1**2)*r2
219
220 def integrand_outer_reverse_v1221(r2):
221     return quad(lambda r1: integrand_inner_reverse_v1221(r1, r2),
    0, r2)[0]
222
223 V1221_part1, _ = quad(integrand_outer_v1221, 0, np.inf, limit=25)
224 V1221_part2, _ = quad(integrand_outer_reverse_v1221, 0, np.inf,
    limit=25)
225
226 V1221 = 140.47487529758286*(V1221_part1+V1221_part2)
227
228 def integrand_inner_v2121(r2, r1):
229     return g(r1)*h(r2)*g(r1)*h(r2)*r1*(r2**2)
230
231 def integrand_outer_v2121(r1):
232     return quad(lambda r2: integrand_inner_v2121(r2, r1), 0, r1)[0]
233
234 def integrand_inner_reverse_v2121(r1, r2):
235     return g(r1)*h(r2)*g(r1)*h(r2)*(r1**2)*r2
236
237 def integrand_outer_reverse_v2121(r2):
238     return quad(lambda r1: integrand_inner_reverse_v2121(r1, r2),
    0, r2)[0]
239
240 V2121_part1, _ = quad(integrand_outer_v2121, 0, np.inf, limit=25)
241 V2121_part2, _ = quad(integrand_outer_reverse_v2121, 0, np.inf,
    limit=25)
242
243 V2121 = 60.527046856970955*(V2121_part1+V2121_part2)
244 '''CÁLCULOS DAS INTEGRAIS'''
245
246
247 '''SCF'''

```

```

248 delta = 1e-10
249
250 c1 = 2
251 c2 = -1
252
253 V1 = np.array([[V11, V12],
254                [V21, V22]])
255
256 V2 = np.array([[V22, V21],
257                [V12, V11]])
258
259 V = V1 + V2
260
261 T = np.array([[T11, T12],
262                [T12, T11]])
263
264 S = np.array([[1, S12],
265                [S21, 1]])
266
267 s = np.diag(np.linalg.eigvals(S))
268
269 slinha = np.array([(s[0, 0])**(-1/2), 0],
270                  [0, (s[1, 1])**(-1/2)])
271
272 U = np.array([[2**(-1/2), 2**(-1/2)],
273               [2**(-1/2), -2**(-1/2)]])
274
275 H = V1 + V2 + T
276
277 X = np.dot(U, slinha)
278
279 Xlinha = np.conjugate(X.T)
280
281 C = np.array([[c1], [c2]])
282
283 D = 2*np.dot(C, C.T)
284
285 iteração = 0
286 E_values = []
287
288 N_anterior = 0
289
290 while True:
291     G11 = (D[0][0])*(V1111-0.5*V1111)+(D[0][1])*(V1112-0.5*V1112)+\
292           (D[1][0])*(V1112-0.5*V1112)+(D[1][1])*(V1221-0.5*V1221)
293     G12 = (D[0][0])*(V1112-0.5*V1112)+(D[0][1])*(V1221-0.5*V1221)+\
294           (D[1][0])*(V2121-0.5*V2121)+(D[1][1])*(V1112-0.5*V1112)

```

```

295     G21 = (D[0][0])*(V1112-0.5*V1112)+(D[0][1])*(V2121-0.5*V2121)+\
296           (D[1][0])*(V1221-0.5*V1221)+(D[1][1])*(V1112-0.5*V1112)
297     G22 = (D[0][0])*(V1221-0.5*V1221)+(D[0][1])*(V1112-0.5*V1112)+\
298           (D[1][0])*(V1112-0.5*V1112)+(D[1][1])*(V1111-0.5*V1111)
299
300     G = np.array([[G11, G12],
301                  [G21, G22]])
302
303     F = H+G
304
305     Flinha = np.dot(Xlinha, np.dot(F, X))
306
307     Flinhavalores, Flinhavetores = la.eig(Flinha)
308
309     idx = Flinhavalores.argsort()[::-1]
310     Flinhavalores = Flinhavalores[idx]
311     Flinhavetores = Flinhavetores[:,idx]
312     C = np.dot(X,Flinhavetores)
313
314     C1 = np.array([[C[0][0]],
315                   [C[1][0]]])
316
317     C2 = np.conjugate(C1.T)
318
319     Dn = 2*np.dot(C1,C2)
320
321     Gn11 = (Dn[0][0])*(V1111-0.5*V1111)+(Dn[0][1])*(V1112-0.5*V1112)
322           +\
323           (Dn[1][0])*(V1112-0.5*V1112)+(Dn[1][1])*(V1221-0.5*V1221)
324           )
325     Gn12 = (Dn[0][0])*(V1112-0.5*V1112)+(Dn[0][1])*(V1221-0.5*V1221)
326           +\
327           (Dn[1][0])*(V2121-0.5*V2121)+(Dn[1][1])*(V1112-0.5*V1112)
328           )
329     Gn21 = (Dn[0][0])*(V1112-0.5*V1112)+(Dn[0][1])*(V2121-0.5*V2121)
330           +\
331           (Dn[1][0])*(V1221-0.5*V1221)+(Dn[1][1])*(V1112-0.5*V1112)
332           )
333     Gn22 = (Dn[0][0])*(V1221-0.5*V1221)+(Dn[0][1])*(V1112-0.5*V1112)
334           +\
335           (Dn[1][0])*(V1112-0.5*V1112)+(Dn[1][1])*(V1111-0.5*V1111)
336           )
337
338     Gn = np.array([[Gn11, Gn12],
339                    [Gn21, Gn22]])
340
341     Fn = H+Gn

```

```

334
335 E = np.trace(np.dot(Dn,(Fn+H)))/2 + 1/1.4
336 N = np.linalg.norm(D-Dn)
337
338 E_values.append(E)
339
340 print(f"Iteração {iteração+1}: E = {E}")
341
342 if abs(N-N_anterior) < delta:
343     break
344
345 N_anterior = N
346
347 D = Dn
348 iteração += 1
349 '''SCF'''
350
351
352 '''RESULTADOS'''
353 print("Número total de iterações:", iteração+1)
354 print("Energia final:", E)
355
356 x = np.linspace(1,iteração+1,iteração+1)
357 plt.figure(figsize=(12,6))#,dpi=300)
358 plt.title('HFR-SCF - Moléculade de H$_{2}$ - PTO-3', fontsize=22)
359 plt.plot(x,E_values,label="E$_{HR}$",linewidth=4)
360 plt.xticks(fontsize=18)
361 plt.yticks(fontsize=18)
362 plt.xlabel("Iterações", fontsize=22)
363 plt.ylabel("Energia Hartree", fontsize=22)
364 plt.grid(True)
365 plt.legend(fontsize=22)
366 '''RESULTADOS'''

```

Apêndice E

Simplex - Python

```
1 from scipy.optimize import minimize
2 import numpy as np
3
4 '''CHUTE INICIAL'''
5 b1 = 1.6
6 b2 = 0.7
7 b3 = 0.4
8 k1 = 0.9
9 k2 = 0.8
10 k3 = 0.3
11 params_iniciais = np.array([b1,b2,b3,k1,k2,k3])
12 '''CHUTE INICIAL'''
13
14
15 '''CÁLCULO DA ENERGIA'''
16 def calc_energia_PT0(params):
17     '''essa função calcula a energia da H2'''
18     return Energia_final
19 '''CÁLCULO DA ENERGIA'''
20
21
22 '''ENERGIA EXPERIMENTAL'''
23 energia_experimental = -1.174476
24 '''ENERGIA EXPERIMENTAL'''
25
26
27 '''FUNÇÃO CUSTO A SER MINIMIZADA'''
28 def funcao_custo(params):
29     energia = calc_energia_PT0(params)
30     return (energia - energia_experimental)**2
31 '''FUNÇÃO CUSTO A SER MINIMIZADA'''
32
33
```

```
34 '''RESULTADO'''
35 resultado_simplex = minimize(funcao_custo, params_iniciais, method=
    'Nelder-Mead', options={'maxiter': 10})
36
37 print("Parâmetros otimizados:", resultado_simplex.x)
38 print("Valor de energia:", calc_energia_PT0(resultado_simplex.x))
39 print("Valor mínimo da função custo:", resultado_simplex.fun)
40 '''RESULTADO'''
```