

QFL-5608 e QFL-1515: Resumindo....

Introdução à Química Quântica Computacional

Antonio Carlos Borin

Universidade de São Paulo - Instituto de Química
Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP, Brasil
ancborin@iq.usp.br

São Paulo, 11/04/2018

- 1 O método Hartree-Fock SCF
 - 1 Introdução: como realizar um cálculo *ab initio*?
 - 2 Visão geral sobre o método
 - 3 Introdução aos Conjuntos de Bases Atômicas
 - 4 Funções de Polarização e Difusas
 - 5 Conjuntos Base Contraídos
 - 6 Bases de Pople



Sugestões Bibliográficas

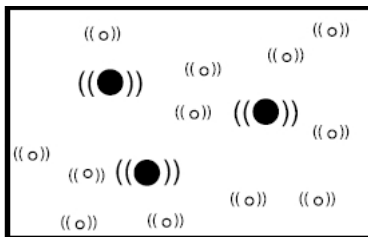
- A. Szabo, N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover, 1996.
- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. 2nd ed., Wiley, 2007.
- C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Wiley, 2004.
- A. R. Leach. Molecular Modelling; Principles and Applications. 2nd ed., Prentice Hall, 2001.
- T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen. Molecular Electronic Structure Theory. Wiley, 2013.
- B. O. Roos e P.-O. Widmark, Eds.. European Summerschool in Quantum Chemistry, Vol. I - III. Lund University, 2003.
- H. F. Santos, P. Z. Coura, S. O. Dantas, P. M. V. B. Barone, Eds.; Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Liv. da Física, 2003.
- N. H. Morgon e K. Coutinho, Eds.; Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular, Liv. da Física, 2007.

Objetivo: resolver equação de Schrödinger não relativística:

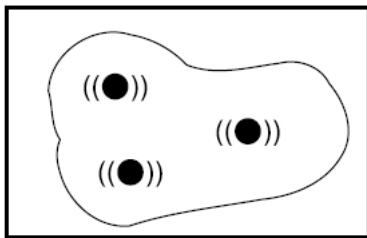
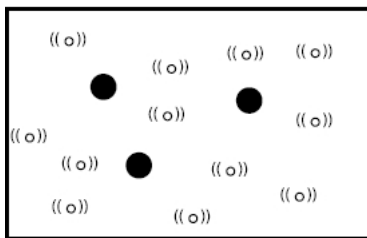
- 1 Aproximação de Born-Oppenheimer: equação eletrônica de Schrödinger, que define as superfícies de energia potencial;
 - 2 Escolher as funções para descrever os orbitais moleculares (base de uma partícula; conjunto de bases atômicas);
 - 3 Escolher a forma de representar a função de onda eletrônica (base de N partículas): (i) um único determinante de Slater ou (ii) combinação linear de determinantes de Slater. Essa escolha define o método que será empregado para se obter a solução da equação de Schrödinger.
- Vamos iniciar pelo método SCF, que emprega um único determinante de Slater.

• Aproximação de Born-Oppenheimer

- A aproximação de BO (ou adiabática) é fundamental: permite considerar separadamente, duas equações moleculares acopladas;
- o movimento eletrônico em função das posições nucleares fixas no espaço: energia eletrônica;
- os movimentos dos núcleos devido ao potencial representado pela energia eletrônica da molécula;



Born-Oppenheimer



- Passaremos a considerar o movimento dos elétrons em função dos núcleos fixos no espaço: equação eletrônica de Schrödinger
- Método fornece solução aproximada para a equação eletrônica de Schrödinger:

$$H_{ele}\Phi_{ele} = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \varepsilon_{ele} \Phi_{ele}$$

- Estratégia: processo iterativo
 - supor uma função de onda e resolver a equação
 - nova função (Φ_{ele}^N) de onda e energia (E_{ele}^N)
 - usar a nova função de onda para obter uma nova equação; resolver
 - comparar nova função (Φ_{ele}^{N+1}) e energia (E_{ele}^{N+1}) com os valores anteriores (Φ_{ele}^N, E_{ele}^N)
 - decidir quando os valores são "iguais" (critério de convergência)
 - critério de convergência: energia
- Campo auto-consistente (SCF)

Alguns fatos importantes

- Não incorpora efeitos de correlação entre dois elétrons: interação de um elétron com o campo médio gerado pelos outros
- Efeitos relativísticos são ignorados
- Núcleos são tratados como cargas pontuais
- O estado fundamental é tratado com um único determinante de Slater
- Limite Hartree-Fock: melhor resultado. Energia obtida com conjunto base completo; a energia Hartree-Fock é a menor energia que se pode obter para um único determinante de Slater.

Bases atômicas

- A equação eletrônica de Schrödinger é uma equação diferencial:

$$H_{ele}\Phi_{ele} = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \epsilon_{ele}\Phi_{ele}$$

- Processo iterativo envolve uma equação integro-diferencial

- Transformar em uma equação matricial:
 - A função de onda é escrita na seguinte forma:

$$\Phi_{ele} = \sum_k c_k \phi_k(r)$$

- c_k são coeficientes lineares; ϕ_k são funções obtidas a partir de um conjunto base.
- Desta forma:

$$\sum c_k \left(-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \nabla_k^2 + U(r) \right) \phi_k = E \sum_k c_k \phi_k(r)$$

$$\sum_k H_{nk} c_k = E c_n$$

- Obtemos uma equação matricial!
- **Conjunto base:** normalmente coordenadas esféricas centradas nos átomos:

$$G_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) \underbrace{e^{-r^2/b_n^2}}_{\text{Gaussiana}}$$

- Normalmente, a parte radial é escrita como uma combinação (contração) de gaussianas:

$$G_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) \sum_i a_{ni} e^{-r^2/b_n^2}$$

Vantagens e desvantagens:

- Produto de duas gaussianas é uma nova gaussiana no centro de gravidade: todas as integrais de dois elétrons podem ser calculadas analiticamente, diminuindo o tempo de cálculo.
- Gaussianas decrescem rapidamente com a distância: pode-se empregar critérios de corte baseados na distância para diminuir o número de integrais
- Gaussianas decrescem rapidamente com a distância: ao mesmo tempo, não descrevem corretamente o comportamento assintótico em longas distâncias.
- Gaussianas possuem derivadas nula na origem: não fornecem boa descrição para distância pequenas.
- Gaussianas são localizadas nos núcleos: erros de superposição de base.

Conjuntos bases comuns:

- Bases de Pople:

$$6 - 311G + +(3df, 3dp)$$

- Correlation consistent:

$$aug - cc - pVTZ$$

- Atenção:

- ζ : número ζ . número de funções empregadas na contração (expoentes)
- Funções de polarização: funções com $l + 1$
- Funções difusas: com expoentes pequenos, para representar regiões mais distantes do núcleo. Importante para ânions, principalmente.
- Funções de Rydberg: para representar estados moleculares de Rydberg.
- Conjuntos maiores e mais flexíveis fornecem resultados mais precisos. No entanto, o tempo de cálculo pode aumentar consideravelmente.

Método variacional:

- O princípio variacional afirma que para uma dada classe de funções, aquela que fornecer o menor valor esperado para a energia é a melhor aproximação para o estado fundamental do sistema quântico.

- Garante que bases maiores fornecerão resultados melhores para energia.
- Devido a efeitos de compensação de erros, o princípio variacional não se aplica (geralmente) a outras propriedades, além da energia. Para cálculos de propriedades, um conjunto base maior não significa, necessariamente, que um resultado mais preciso será obtido. No entanto, o tempo de cálculo certamente será muito maior.

Conjuntos de bases atômicas

- Um conjunto base é uma coleção de vetores que cobre (define) um espaço no qual um determinado problema será resolvido.
- $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ definem um espaço vetorial cartesiano linear.
- Em química quântica, o *conjunto base* refere-se, usualmente, ao conjunto de funções de uma-partícula (não ortogonal) usado para construir os orbitais moleculares.
- Os teóricos podem usar o termo *conjuntos base de N-elétrons*, que se refere aos determinantes de Slater.

Orbitais Gaussianos (GTO's)

$$\phi_{acb}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

Orbitais de Slater (STO's)

$$\phi_{1s}^{Slater}(\zeta, r) = \left(\frac{\zeta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r}$$

- Os **expoentes** determinam o tamanho (*diffuseness*) da função base.
- expoente grande: função mais localizada, restrita a uma região não muito distante do núcleo.
- expoente pequeno: função difusa grande, atingindo regiões mais distantes do núcleo.

Diferença entre funções de Slater e Gaussianas: comportamento na região $r = 0$, devido à diferença na parte exponencial:

- **Funções de Slater:**

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right]_{r=0} \neq 0$$

- **Gaussiana**

$$\left[\frac{d}{dr} e^{-\zeta r^2} \right]_{r=0} = 0$$

Orbitais Gaussianos (GTO's)

- Diferença entre STO's e GTO's está, principalmente, na descrição da região próxima ao núcleo
- a, b, c controlam o momento angular: $L = a + b + c$
- ζ controla a *amplitude* do orbital
- Não empregaremos mais funções do átomo de hidrogênio (mesmo para o orbital 1s)
- Integrais são muito mais simples de serem calculadas
- Quase que universalmente empregadas pelos químico-quânticos.

Contração de Orbitais Gaussianos (CGTO's)

- **Problema:** STO's são mais precisas, porém o cálculo das integrais é mais difícil, o que implica em maior tempo computacional.
- **Solução:** empregar uma combinação linear de GTO's contendo o número suficiente de funções para reproduzir as STO's
- **Confusão:** a combinação linear de GTO's é representada por **STO-3G**, mesmo a combinação sendo de funções GTO's

$$\phi_{acb}^{CGTO}(x, y, z) = N \sum_{i=1}^n c_i x^a y^b z^c e^{-\zeta_i r^2}$$

- Ajuste da função de Slater (STO) como combinação linear de $N = 1, 2, 3, \dots$ funções gaussianas primitivas: STO-NG. Exemplo ($\zeta = 1.0$):
- STO-1G:

$$\phi_{1s}^{CGTO}(\zeta = 1.0, STO - 1G) = \phi_{1s}^{GF}(\alpha_{11})$$

- STO-2G:

$$\phi_{1s}^{CGTO}(\zeta = 1.0, STO - 2G) = d_{12}\phi_{1s}^{GTO}(\alpha_{12}) + d_{22}\phi_{1s}^{GTO}(\alpha_{22})$$

- STO-3G:

$$\begin{aligned} \phi_{1s}^{CGTO}(\zeta = 1.0, STO - 3G) = & d_{13}\phi_{1s}^{GTO}(\alpha_{13}) + \\ & + d_{23}\phi_{1s}^{GTO}(\alpha_{23}) + d_{33}\phi_{1s}^{GTO}(\alpha_{33}) \end{aligned}$$

Exemplo encontrado na literatura

```
! STO-3G EMSL Basis Set Exchange Library 2/14/12 12:00 PM
! Elements References !
! H - Ne: W.J. Hehre, R.F. Stewart and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 2657 (1969).
! Na - Ar: W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 2769 (1970).
! K,Ca - : W.J. Pietro, B.A. Levy, W.J. Hehre and R.F. Stewart,
! Ga - Kr: J. Am. Chem. Soc. 19, 2225 (1980).
! Sc - Zn: W.J. Pietro and W.J. Hehre, J. Comp. Chem. 4, 241 (1983) + Gaussian.
! Y - Cd: W.J. Pietro and W.J. Hehre, J. Comp. Chem. 4, 241 (1983). + Gaussian

****
H 0
S 3 1.00
3.42525091 0.15432897
0.62391373 0.53532814
0.16885540 0.44463454
****
```

Tipos de Conjuntos Base

- **Mínimo**: uma função base (STO, GTO or CGTO) para cada orbital atômico no átomo (AO).
- **Dupla- ζ** : duas funções para cada AO.
- **Tripla- ζ** : três funções para cada AO.
- e assim sucessivamente. Incluir funções de tamanhos (extensões espaciais) diferentes permite aos orbitais atômicos se adaptarem melhor ao ambiente molecular (expandir/contrair), ou seja, quando outros átomos se aproximam.
- Uma função **split-valence** utiliza **uma** função para cada AO do caraço, enquanto a camada de valência é descrita por um número maior de funções.

Exemplos

- **H, base mínima**: um AO $1s$, uma (STO, GTO or CGTO) função base.
- **C, base mínima**: um AO $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$; portanto 5 funções base.
 - H e He: $1 - 1s$; 1° período da tabela periódica:
 $1 - 1s, 1 - 2s, 1 - 2p(p_y, p_x, p_z)$.

- STO-3G: a combinação de 3 gaussianas é a menor combinação, quando se compara com cálculos usando STO's
- **Notação:** STO-3G para H é $(3s) / [1s]$. No $()$ encontra-se o número de gaussianas primitivas (usadas na combinação linear); no $[]$ encontra-se o número e o tipo de funções contraídas. Neste caso: 3 funções gaussianas primitivas foram contraídas para 1 função.
- Átomos do primeiro período, STO-3G: $(6s3p) / [2s1p]$
- Átomos do primeiro período e H, STO-3G: $(6s3p/3s) / [2s1p/1s]$
- **C, Dupla- ζ :** duas funções por AO; portanto, 10 funções.
 - H e He, 2 funções s : $1s + 1s'$
 - 1o. período: 4 funções s ($1s + 1s'$; $2s + 2s'$), 2 funções p ($2p + 2p'$)
 - 2o. período: 6 funções s ($1s + 1s'$; $2s + 2s'$, $3s + 3s'$), 4 funções p ($2p + 2p'$, $3p + 3p'$)

Funções de Polarização

- Conforme outros átomos se aproximam de um determinado átomo, os orbitais atômicos tendem a se deslocar para um lado ou para outro (polarização). Um orbital s pode polarizar numa direção se ele for misturado com um orbital atômico p .

- Um orbital atômico p pode polarizar se for misturado com orbitais d .
- Em geral, para polarizar uma função base com momentum angular l , devemos misturá-lo com funções base com momentum angular $l + 1$.
- Esse processo gera funções base dupla- ζ polarizada ou dupla- ζ mais polarização, e assim por diante.
- Funções de polarização são adicionadas à base de funções sp . Por exemplo: 1 conjunto de funções de polarização (H: p ; outros: d) adicionados a um conjunto DZ: **DZP (dupla ζ com polarização)**
- Algumas vezes, adiciona-se funções de polarização apenas aos átomos pesados.
- Mais de um conjunto de polarização pode ser empregado.
- Método Hartree-Fock: suficiente TZ2P.

Contando as Funções de Polarização

- Sabemos que deve haver 5 funções do tipo d ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), que são chamadas de funções de momentum angular pura.
- 5 funções do tipo d na forma de $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

- Alguns programas trabalham com 6 funções d (d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), que são chamadas de 6 funções d cartesianas.
- $d_{x^2} + d_{y^2} + d_{z^2}$ parece um orbital s .
- Os resultados obtidos com 5 ou 6 funções d são semelhantes.
- Para as funções f , são 7 versus 10 funções f .
- **Atenção**: esse é um ponto para a não reprodutibilidade de resultados encontrado na literatura. Atenção à maneira como o programa trabalha com essas funções.
- Lembre que algumas funções base foram desenvolvidas para usar 5 funções d (cc-pVXZ, as funções de Pople mais recentes (como 6-311G(3df)), mas outras foram desenvolvidas para utilizar 6 funções d (como as funções de Pople mais antigas (6-31G(d), por exemplo). Recomenda-se que se empregue as funções base da forma em que elas foram desenvolvidas.
- **Sempre verifique como seu programa trabalha** e como outros cálculos foram feitos.

Funções Difusas

- São funções com expoentes pequenos, para descrever o comportamento da função de onda em regiões distantes do núcleo.
- Usadas em ânions, por terem grande densidade eletrônica. Não se deve fazer cálculos com ânions sem empregar funções difusas.
- Em muitos casos, também é necessário avaliar a necessidade de se empregar funções difusas em moléculas neutras.
- Também é muito importante para átomos muito eletronegativos (como o flúor, p.ex.), que possuem uma grande densidade de elétrons.
- Descrevem as interações de longa distância, como van der Waals.
- Funções muito difusas são chamadas funções de Rydberg (orbitais de Rydberg).

Balanceamento de Conjuntos Base

- É importante escolher um bom conjunto de funções sp . Se o conjunto sp não for bom, funções de polarização e/ou difusas não irão corrigir o problema.
- Regra gera: o número de funções de um determinado tipo deve ser no máximo uma a menos do que o tipo de função com momento angular menor.
- $3s2p1d$ é um conjunto base balanceado.
- $3s2p2d2f1g$ não é um conjunto balanceado; está muito polarizado.

Conjuntos Base Contraídos

- Os conjuntos de bases atômicas são desenvolvidos otimizando-se a energia do sistema (átomo): depende da função de onda dos elétrons mais internos.
- Descrevem melhor a parte mais interna (*core electrons*) dos átomos; não são tão bons para descrever propriedades da região de valência.
- Em química, é importante descrever muito bem as interações entre os elétrons de valência. Seria necessário empregar conjuntos muito grandes (otimizados para descrever energia) para descrever bem as propriedades de valência.

- Observou-se que uma boa parte das funções (primitivas) do conjunto base são muito importantes para descrever os elétrons mais internos.
- Usar **contração**. Por exemplo, usando 10 funções no conjunto base para o átomo de carbono, podemos descrever o orbital $1s$ com 6 funções e agrupar as outras 4 em dois grupos:
- Neste caso temos 10 funções primitivas (conjunto inicial, PGTO) que utilizadas para gerar 3 funções contraídas.
 - $6 \rightarrow 1$; $4 \rightarrow 2$: no início tínhamos 10 funções e após a contração temos 3.
 - custo computacional: N^4 (número de funções base)
- Conjuntos contraídos mais populares: **Bases de Pople**.

Bases de Pople

- STO-3G: orbitais do tipo Slater composto de n PGTO; base mínima, com os expoentes das PGTO ajustados para determinado ajuste de STO; não são otimizados variacionalmente.
- **k-nlmG**: são chamadas de *split-valence*
 - k : número de PGTO usadas para representar o *core*

- nlm : indica o número de funções de valência e quantas PGTO foram usadas em cada uma
- dois números (nl , p.ex.): split-valence; três: tripla-split valence
- G: indica funções s e p na base
- Difusas: + antes do G; um + difusa em átomos pesados; ++ difusas em todos os átomos (incluindo H): $k - lmn + G$
- Polarização: parênteses após o G; $k - lmnG(d)$. Átomos pesados e H são indicados separadamente.
- Se uma polarização for utilizada: *; $k - lmnG(d, p) = k - lmnG^*$; $k - lmnG^{**}$
- 3 - 21G; 6 - 31G; 6 - 31G*; 6 - 311G; 6 - 311 + +G(2df, 2pd)

Table 5.1 Composition in terms of contracted and primitive basis functions for some Pople style basis sets

Basis	Hydrogen		First row elements		Second row elements	
	Contracted	Primitive	Contracted	Primitive	Contracted	Primitive
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G(d,p)	2s1p	4s	3s2p1d	10s4p	4s3p1d	16s10p
6-311G(2df,2pd)	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2d1f ^a	13s9p ^a

^aMcLean-Chandler basis set

! 6-31G EMSL Basis Set Exchange Library 2/21/12 3:38 AM
! Elements References

! H - He: W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56,
! Li - Ne: 2257 (1972). Note: Li and B come from J.D. Dill and J.A.
! Pople, J. Chem. Phys. 62, 2921 (1975).
! Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon,
! D.J. DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982)
! K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem. Phys.
! 109, 1223 (1998)

! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from the Gaussian
! program

!

O	0		
S	6	1.00	
	5484.6717000	0.0018311	
	825.2349500	0.0139501	
	188.0469600	0.0684451	
	52.9645000	0.2327143	
	16.8975700	0.4701930	
	5.7996353	0.3585209	
SP	3	1.00	
	15.5396160	-0.1107775	0.0708743
	3.5999336	-0.1480263	0.3397528
	1.0137618	1.1307670	0.7271586
SP	1	1.00	
	0.2700058	1.0000000	1.0000000

! 6-31G* EMSL Basis Set Exchange Library 2/21/12 3:42 AM

! Elements References

! -----

! H - He: W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56,
! Li - Ne: 2257 (1972). Note: Li and B come from J.D. Dill and J.A.
! Pople, J. Chem. Phys. 62, 2921 (1975).
! Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon,
! D.J. DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982)
! K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem. Phys.
! 109, 1223 (1998)

! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from the Gaussian

! program

! Elements References

! -----

! Li - Ne: P.C. Hariharan and J.A. Pople, Theoret. Chimica Acta 28, 213 (1973).
! Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J.
! DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982).
! K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem. Phys.
! 109, 1223 (1998)

!

! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from Gaussian.

!

! ****

O	0		
S	6	1.00	
	5484.6717000	0.0018311	
	825.2349500	0.0139501	
	188.0469600	0.0684451	
	52.9645000	0.2327143	
	16.8975700	0.4701930	
	5.7996353	0.3585209	
SP	3	1.00	
	15.5396160	-0.1107775	0.0708743
	3.5999336	-0.1480263	0.3397528
	1.0137618	1.1307670	0.7271586
SP	1	1.00	
	0.2700058	1.0000000	1.0000000
D	1	1.00	
	0.8000000	1.0000000	

Coletando Informações

STO

- Comportamento correto em $r \rightarrow 0$ (*cusp condition*)
- Decaimento desejado em $r \rightarrow \infty$
- Comportamento semelhante ao dos orbitais de H
- Computacionalmente despendiosa para cálculo de integrais e derivadas.

GTO

- Comportamento errôneo em $r \rightarrow 0$ (*cusp condition*)
- Produto de duas Gaussianas é uma Gaussiana
- Solução analítica para quase todas integrais e derivadas
- Computacionalmente mais barata do que STO.

Coletando Informações

- Caroco (*Core functions*): para descrever elétrons do *caroco* de um átomo; não participam da ligação química (ex. $1s$ do carbono)
- Funções de valência (*valence functions*): descrever elétrons de valência; participam da ligação química
- ζ : número de conjuntos independentes de funções base para descrever a camada de valência
- Funções de polarização: funções adicionais, com momento angular maior, utilizadas para possibilitar a "polarização" dos orbitais atômicos devido aos outros núcleos
- Funções difusas: funções adicionais que melhoram a descrição das regiões distantes do núcleo; normalmente empregadas para ânions.
- *Tight functions*: funções para descrever regiões próximas ao núcleo (NMR e ESR)
- Funções de Rydberg: para descrever estados de Rydberg

- Aproximação de Born-Oppenheimer: equação eletrônica de Schrödinger,

$$H_{ele}\Phi_{ele} = \varepsilon_{ele}\Phi_{ele},$$

- H_{ele} : hamiltoniano eletrônico:

$$H_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}},$$

i, j, k, \dots, N : elétrons; A, B, \dots, M .

- A solução da equação de Schrödinger fornece a função de onda eletrônica

$$\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}).$$

que descreve o movimento dos elétrons.

- Depende explicitamente das coordenadas eletrônicas ($\{\mathbf{r}_i\}$) e parametricamente ($\{\mathbf{R}_A\}$) das coordenadas nucleares.
- A energia eletrônica também depende de $\{\mathbf{R}_A\}$,

$$\varepsilon_{ele} = \varepsilon_{ele}(\{\mathbf{R}_A\}),$$

- Para cada arranjo nuclear (posição dos núcleos) teremos uma função de onda eletrônica $\Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$
- Energia total do sistema será dada por:

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Dificuldade Presença do termo $1/r_{ij}$, que impede a separação do Hamiltoniano

Modelo das partículas independentes: Ignorar o termo de repulsão eletrônica: Hamiltoniano (H^{IP}) para sistema de partículas independentes

$$H^{IP} = \sum_{i=1}^N h(i),$$

- $h(i)$ energia cinética e potencial do elétron:

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

- Resolver:

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i),$$

$\chi_j(\mathbf{x}_i)$ o spin-orbital que representa o elétron i , com \mathbf{x}_i ($\mathbf{x}\{\mathbf{r},\omega\}$) sendo o conjunto de coordenadas cartesianas (\mathbf{r}) e de spin (ω (sendo α ou β) do elétron i).

- Hamiltoniano é uma soma de partículas independentes (não há interação entre os elétrons):

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N),$$

- $\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$: Produto de Hartree (HP).
- Equação de Schrödinger

$$H^{IP}\Psi^{HP} = E\Psi^{HP}$$

$$\langle \Psi^{HP} | H^{IP} | \Psi^{HP} \rangle = E$$

autovalor:

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k$$

- É necessário conhecer a função de onda (χ_i) para escrever a equação: precisamos saber a solução que estamos procurando.
- Podemos empregar o HP para calcular a energia empregando o Hamiltoniano correto (com o termo de repulsão internuclear)?
- Solução: Método auto-consistente (D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928); **24**, 111 (1928); **24**, 426 (1928):
 - 1 escrever a função de onda como um produto de funções de um único elétron (spin-orbitais), com o elétron i representado pela função $\chi_i(\mathbf{x}_i)$.
 - 2 A densidade média associada ao elétron i é dada por $|\chi_i(\mathbf{x}_i)|^2$, ou $\chi_i^2(\mathbf{x}_i)$ no caso da função ser real.

- 3 Substituir o termo de repulsão intereletrônica ($1/r_{ij}$) por um termo representado a interação de um elétron com o campo gerado pela densidade de carga dos outros elétrons. Ou seja, a energia potencial do elétron i neste campo médio e num campo de carga nuclear Z é dada por:

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j$$

- 4 r_i a distância do elétron i ao núcleo; r_{ij} a distância entre os elétrons i e j .
- 5 Exemplo, para o caso do átomo de hélio, supondo que estejamos representando a energia potencial do elétron 1:

$$-\frac{2}{r_1} + \int \frac{\chi_2^2(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2.$$

- A equação de onda para o elétron i :

$$\left\{ \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{j \neq i}^N \frac{Z}{r_{ij}} \right] + \sum_{j \neq i} \int \frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j \right\} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i.$$

- A equação apresenta o termo correspondente ao Hamiltoniano de partículas independentes (termo entre colchetes do lado esquerdo)

- Função de onda deve ser antissimétrica; átomo de He:

$$\Psi^{AS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)]$$

$$\Psi^{AS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

- $\Psi^{AS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ é antissimétrica em relação à troca de posição dos dois elétrons.
- Função de onda para N elétrons: **Determinante de Slater**. J. C. Slater *Phys. Rev.*, **34**, 1293 (1929).
- os spin-orbitais devem ser linearmente independentes, caso contrário o determinante será zero.
- **Determinante de Slater**: construídos com conjuntos ortonormais de spin-orbitais.
- Um único determinante de Slater: apenas elétrons com o mesmo spin são correlacionados; se os spins forem diferentes, não há correlação eletrônica.

- Obter a solução: método variacional e determinante de Slater.
- O movimento eletrônico é bastante complexo e o problema, portanto, muito difícil.
- **Aproximação do campo médio:** foco somente no movimento de um elétron, considerando que esse movimento é de tal forma que não há interação com os outros elétrons individualmente.
- Os elétrons não sentem o campo elétrico verdadeiro, gerado por todos os outros elétrons (como deveria exatamente), mas se movimentam em um campo elétrico médio (a partir da média do movimento dos outros elétrons).
- Aproximações centrais do campo médio:
 - existe um operador *efetivo* de um único elétron, o operador de Fock $\hat{F}(i)$, idêntico matematicamente para todos os elétrons, cujas autofunções são:

$$\hat{F}(i)\psi_k = \varepsilon_k\psi_k$$

tal que

- $\langle \Psi | H^{el} | \Psi \rangle \approx \langle \tilde{\Psi} | H^{el} | \tilde{\Psi} \rangle$, sendo $\tilde{\Psi}$ a função de onda aproximada da função exata Ψ (ambas normalizadas) do sistema total, H^{el} é o Hamiltoniano eletrônico (aprox. de BO).

- $H^{ef} = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i)$
- Resolver dois problemas:
 - Como construir a função de onda aproximada, $\tilde{\Psi}$, usando as N funções ψ_k
 - Qual a forma do operador efetivo de um elétron $\hat{F}(i)$?
- Diferentes nomes para esta aproximação:
 - aproximação de um único determinate,
 - aproximação de um único elétron,
 - aproximação de uma partícula,
 - método do orbital molecular,
 - aproximação da partícula independente,
 - aproximação do campo-médio,
 - Método Hartree-Fock,
 - Método do campo auto-consistente (soluções práticas).
- Relevância:
 - Química quântica emprega métodos melhores do que o campo médio.
 - Todos os métodos tem início com a aproximação do campo médio para, a seguir, alterar a distribuição eletrônica.
 - É o tipo de método padrão.

- Métodos que vão além da aproximação do campo médio (métodos correlacionados) requerem maior poder computacional, mas são necessários para resultados mais precisos.