

# 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](mailto:ancborin@iq.usp.br)

São Paulo, 18/04/2018

# Tópicos

- 1 A aproximação de Hartree-Fock
- 2 Autofunções dos operadores de spin
- 3 Forma canônica: transformações unitárias
- 4 As equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall
- 5 Interpretação: teoremas de Koopman e Brillouin
- 6 Análise populacional

## Alguns Pontos Relevantes

### Determinante de Slater

J. C. Slater, *Phys. Rev.* (1929), 34(10), 1293-1322.

### Hartree-Fock-Roothann-Hall

- D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* (1928), 24, 89-110.
- V. Fock, *Z. Physik* (1930), 61, 126-48.
- C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* (1951), 23(2), 69-89.
- G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* (1951), 205, 541-552.

- Obter a solução: método variacional e um único 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

- $\langle \Psi | H^{ef} | \Psi \rangle \approx \langle \tilde{\Psi} | H^{ef} | \tilde{\Psi} \rangle$ , sendo  $\tilde{\Psi}$  a função de onda aproximada da função exata  $\Psi$  (ambas normalizadas) do sistema total,  $H^{ef}$  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  $\psi_k$
  - Qual a forma do operador efetivo de um elétron  $\hat{F}(i)$ ?
- Operador de Fock:
  - um operador efetivo
  - depende do conjunto das soluções  $\chi_i$ , através dos operadores de Coulomb e de troca, fazendo das equações de Hartree-Fock num conjunto de equações não lineares acopladas.
  - são equações diferenciais parciais tri-dimensionais de pseudo-autovalores, o que torna a solução analítica ou através de métodos numéricos possível para apenas alguns átomos e moléculas
- Relevância:
  - Todos os métodos têm início com a aproximação do campo médio para, a seguir, alterar a distribuição eletrônica (incluir correlação eletrônica): método padrão.
  - Química quântica emprega métodos melhores do que o campo médio: métodos correlacionados.
  - Os métodos que vão além da aproximação do campo médio (métodos correlacionados) requerem maior poder computacional, mas são necessários para resultados mais precisos.

- Vantagens:

- o determinante é um tipo de *template* que, por definição, gera uma função antissimetrizada, satisfazendo um dos postulados da mecânica quântica.
- é construído por blocos simples: funções de 1-elétron (spin-orbitais).
- Determinantes de Slater construídos a partir de um conjunto completo de spin-orbitais também formam um conjunto completo.

## A Aproximação de Hartree-Fock

- Fock: função de onda na forma de determinante de Slater

$$H_{el}\Psi^{AS} = E_{el}\Psi^{AS}$$

$$\Psi^{AS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

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

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_{ele} | \Psi_0 \rangle$$

- Energia da função de onda  $\Psi^{AS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  ( $a$  : spin-orbital):

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle \\
 &= \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \sum_a^N \sum_{b>a}^N \langle ab || ab \rangle
 \end{aligned}$$

- Exemplo:  $H_2$

- elétron 1 no spin-orbital  $\chi_1$  e o 2 no  $\chi_2$ ;  $a : 1, 2$

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \sum_a^2 \langle a | h | a \rangle + \sum_a^2 \sum_{b>a}^2 \langle ab || ab \rangle \\
 &= \langle \chi_1 | h | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | h | \chi_2 \rangle + \langle \chi_1 \chi_2 || \chi_1 \chi_2 \rangle \\
 &= \langle \chi_1 | h | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | h | \chi_2 \rangle + \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle - \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1 \rangle \\
 &\quad \langle aa || aa \rangle = 0!
 \end{aligned}$$

- $E_0$  depende da forma dos spin-orbitais: dos orbitais espaciais empregados para construir a função de onda (determinante de Slater).



- Encontrar o conjunto de orbitais que fornece a melhor função de onda variacional, ou a menor energia.
- Objetivo: encontrar o menor valor de energia possível para o sistema (minimizar a energia), empregando o método variacional e mantendo a função de onda normalizada.

## A Equação de Hartree-Fock

**Objetivo** Encontrar o melhor conjunto de spin-orbitais  $\{\chi_a\}$  tal que a função de onda aproximada, descrita por um único determinante de Slater, seja a melhor possível.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$$

$$E_0 = \langle\Psi_0|H^{ele}|\Psi_0\rangle = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab||ab\rangle$$

- **Multiplicadores de Lagrange:** minimização da energia preservando a ortonormalidade dos spin-orbitais:

$$\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab}$$

$$\langle\chi_a|\chi_b\rangle - \delta_{ab} = 0$$

- **Equação de Hartree-Fock:**

$$f |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_a\rangle,$$

- $f(1)$  é o operador de Fock, escrito como:

$$f(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1).$$

- $J_b(1)$  operador de Coulomb representa o potencial local médio no ponto  $\mathbf{x}_1$ , resultante de um elétron em  $\chi_b$ .

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1)$$

- $K_b(1)$  operador de troca envolve a *troca* do elétron 1 pelo 2 do lado direito do operador  $1/r_{12}$ .

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1),$$

Ao contrário do operador de Coulomb que é um operador local, o operador de troca é um operador não local, pois não existe um potencial  $K_b(\mathbf{x}_1)$  unicamente definido no ponto local no espaço  $\mathbf{x}_1$ ; ou seja, o resultado da operação  $K_b(1)\chi_a(1)$  depende do valor de  $\chi_a$  em todo o espaço e não apenas em  $\mathbf{x}_1$ .

- Valores médios dos operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, são representados por:

$$\langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_b(2)$$

$$\langle \chi_a(1) | K_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_b^*(2) \chi_a(2)$$

- **Atenção** para resolver a equação é necessário escrever o operador de Fock. Porém, para obter o operador de Fock é necessário saber a forma dos spin-orbitais ( $\chi_a$ ), ou seja, é necessário conhecer a solução. Veremos como isso pode ser feito.
- No **Hamiltoniano total** a repulsão eletrônica é descrita de forma exata, ou seja como a soma de todas os termos de repulsão entre as partículas (elétrons).
- No **Hamiltoniano de Fock**, essa contribuição é substituída pelos termos de Coulomb e de troca. Ou seja, no modelo de Hartree-Fock (único determinante), cada elétron está sujeito ao campo médio gerado por todos os outros. Os detalhes sobre a distribuição dos elétrons que dependem das repulsões ponto-a-ponto entre os elétrons não podem ser obtidas a partir das energias e distribuições eletrônicas obtidas através do método Hartree-Fock.

## Transformação Unitária Canônica

- A equação de Hartree-Fock não está na forma de uma equação de autovalores

$$f |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_a\rangle$$

- Transformação unitária dos spin-orbitais:

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba},$$

com  $U_{ba}$  sendo os elementos de uma matriz unitária.

- Obtemos, assim, as equações de Hartree-Fock na forma canônica

$$f |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle$$

- O determinante de Slater obtido após a transformação unitária  $|\Psi'_0\rangle$  difere do original  $|\Psi_0\rangle$  por um fator de fase, que no caso de  $\mathbf{U}$  ser uma matriz real é  $\pm 1$ . Como a interpretação das propriedades é feita em termos de  $|\Psi_0|^2$ , a função de onda original e a transformada são idênticas.
- O conjunto canônico de spin-orbitais é delocalizado e constitui uma base para uma representação irredutível do grupo pontual que a molécula pertence.
- Equações de Hartree-Fock: todos OM que formam o melhor determinante de Slater são autofunções do operador hermitiano de Fock, que por sua vez é definido em função destes orbitais moleculares. Os autovalores  $\varepsilon_a$  são chamados de energias orbitais Hartree-Fock.
- As quantidades  $\varepsilon_i$  aparecem como os autovalores (energias orbitais); mas são os multiplicadores de Lagrange.
- A energia total não é igual a soma das energias orbitais

$$E \neq \sum_i \varepsilon_i$$

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \langle \chi_i | J - K | \chi_i \rangle.$$

- Solução das equações de Hartree-Fock: processo iterativo
  - propor um conjunto de spin-orbitais; construir o operador de Fock
  - resolver as equações de Hartree-Fock, obtendo um novo conjunto de spin-orbitais
  - construir um operador de Fock e resolver a equação
  - repetir o processo até que o conjunto de OM (spin-orbitais) obtidos a partir das equações de Hartree-Fock seja igual ao empregado para construir o operador de Fock
  - Campo auto-consistente de Hartree-Fock (SCF).



## Autofunções de Spin Eletrônico

- O elétron: número quântico de spin  $1/2$  ( $s = 1/2$ ) e componente-z quantizado que pode assumir os valores  $m_s = \pm 1/2$ .
- Autofunção dos operadores  $S^2$  e  $S_z$ , cujos autovalores são  $3/4$  e  $\pm 1/2$  ( $\alpha = +1/2$ ;  $\beta = -1/2$ ), respectivamente.
- Teoria OM: cada elétron ocupa um spin-orbital, existindo duas possibilidades:

$$\chi_i = \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha$$

$$\bar{\chi}_i = \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta,$$

sendo  $\psi_i(\mathbf{r})$  os orbitais espaciais, funções que dependem apenas das coordenadas espaciais ( $\mathbf{r} : x, y, z$ ) e podem ou não iguais nos spin-orbitais  $\chi_i$  e  $\bar{\chi}_i$ .

- Operador hamiltoniano não opera no spin eletrônico: comuta com os operadores de spin.

- Mesmo conjunto de autofunções: determinante de Slater que é uma autofunção do operador hamiltoniano

$$S^2 |\Psi_0\rangle = S(S+1) |\Psi_0\rangle$$

$$S_z |\Psi_0\rangle = M_s |\Psi_0\rangle,$$

com

$$S^2 = S_+ S_- + S_z^2 - S_z$$

$$S_z = \sum_i S_{zi}$$

- O determinante de Slater será sempre uma autofunção de  $S_z$

$$S_z |\Psi_0\rangle = \frac{1}{2} (n_\alpha - n_\beta) |\Psi_0\rangle,$$

sendo  $n_\alpha$  e  $n_\beta$  o número de orbitais  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

- Um único determinante de Slater não é necessariamente autofunção do operador  $S^2$ .

- É interessante lidar com funções de onda aproximadas que sejam autofunções de spin.
- Situação conhecida como camada fechada: uma autofunção singleto ( $S = M_S = 0$ ) que necessariamente tem um número par de elétrons.
  - spin-orbitais aparecem em pares com a mesma função espacial ( $\psi_i^\alpha = \psi_i^\beta$ ), diferindo na parte de spin (*perfect spin-pairing*)

$$\chi_i = \psi_i(\mathbf{r})\alpha$$

$$\bar{\chi}_i = \psi_i(\mathbf{r})\beta$$

- Determinante de Slater será autofunção dos operadores  $S_z$ ,  $S_+$ ,  $S_-$ , e  $S^2$  com autovalor zero. Teremos, assim, uma função de onda singleto com as propriedades corretas de spin.

## Hartree-Fock Restrito Camada Fechada

- **Hartree-Fock restrito**: spin orbitais têm a mesma parte espacial ( $\psi_j(\mathbf{r})$ )
- Sistema com camada fechada e spin-orbitais restritos:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} ;$$

- Determinante de Slater

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= |\chi_1\chi_2\chi_3\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle \\ &= |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \end{aligned}$$

- A equação de Hartree-Fock:

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\mathbf{x}_1),$$

reescrita na forma de uma equação envolvendo os orbitais moleculares duplamente ocupados ( $\{\psi_a : a = 1, 2, \dots, N/2\}$ )

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j\psi_j(1)$$

sendo:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) (2 - P_{12}) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \\ &= h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1). \end{aligned}$$

- Os operadores de Coulomb e de troca para camada fechada são:

$$J_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\mathbf{r}_2)$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[ \int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_a(1).$$

- As energias orbitais:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= (\psi_i | h | \psi_i) + \sum_b^{N/2} 2(ii|bb) - (ib|bi) \\ &= h_{ii} + \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib} \end{aligned}$$

- A energia Hartree-Fock para um sistema de camada fechada dentro da aproximação restrita de spin-orbitais é dada por:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \\
 &= 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_a \sum_b 2(aa|bb) - (ab|ba) \\
 &= 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab}
 \end{aligned}$$

## O método Hartree-Fock-Roothaan-Hall: LCAO

- Proposta simultaneamente (em 1951) por G. G. Hall e C. C. J. Roothaan, introduzindo o conjunto de funções de bases atômicas.
- Escrever o OM espacial ( $\psi_i$ ) como uma combinação linear de orbitais atômicos (aproximados)  $\phi_\mu(\mathbf{r})$ , obtidos de um conjunto conhecido de  $K$  funções base ( $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) : \mu = 1, 2, \dots, K\}$ ):

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu; \quad i = 1, 2, \dots, K.$$

- As funções  $\phi_\mu(\mathbf{r})$  são normalizadas e linearmente independentes, porém não são necessariamente ortogonais.
- Se o conjunto base de funções  $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$  (conhecido como conjunto de bases atômicas) for completo, a expansão será exata. **Na prática: conjuntos finitos.**



- Para que a representação se torne a mais próxima possível daquela descrita pelo determinante Hartree-Fock é necessário que a expansão LCAO dos orbitais moleculares forneça orbitais que sejam os mais próximos possíveis dos orbitais moleculares Hartree-Fock.
- Logo: a qualidade da expansão LCAO está na qualidade das funções do conjunto base.
- Ao introduzir a expansão LCAO, o problema passa a ser o de obter soluções de equações algébricas lineares.
- A expansão LCAO está mais próxima de uma interpretação química, uma vez que é intuitivo supor que as moléculas são compostas por átomos. Portanto, podemos construir os orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos dos átomos que compõem a molécula.
- Custo de utilizar a expansão LCAO:

- distribuição de probabilidade para uma única partícula (elétron) em um único orbital  $\psi_i$ :

$$\begin{aligned} P_i(\mathbf{r}) &= |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_{p,q} C_{pi}^* C_{qi} \phi_p^*(r) \phi_q(r), \end{aligned}$$

que é uma função de  $K^2$ .

- interações entre dois elétrons: crescem em termos de  $K^4$ , tornando-se uma preocupação em termos computacionais. Por exemplo, o cálculo de integrais envolvendo dois elétrons

$$\langle pq|rs \rangle = \int \phi_p^*(r_1) \phi_q^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_r(r_1) \phi_s(r_2) d\tau_1 d\tau_2.$$

Os índices  $p, q, r, s$  podem permutar de várias formas gerando as mesmas integrais, reduzindo o número de integrais não redundantes a  $K^4/8$ .

## Equações Roothaan-Hall

- **Objetivo:** calcular o conjunto de coeficientes da expansão LCAO ( $\{C_{\mu\nu}\}$ ). Substituindo a expansão linear dos orbitais atômicos na equação de Fock, temos:

$$f(1) \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_i = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_i.$$

Multiplicando pela esquerda por  $\phi_\mu^*(1)$  e integrando, obtemos:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1)$$

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}$$

$$FC = SC\varepsilon$$

que são conhecidas como as equações de Roothaan. A matriz  $\mathbf{C}$  é a matriz dos coeficiente e a matriz  $\varepsilon$ , a dos autovalores, é diagonal:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{pmatrix}$$

- A matriz  $\mathbf{S}$  (matriz de overlap, ou matrix métrica) é hermitiana (normalmente real e simétrica) e, portanto, pode ser diagonalizada por uma matriz unitária.
- A dimensão da matriz  $\mathbf{S}$  é  $K \times K$  (tamanho do conjunto de bases atômicas).
- O conjunto de funções base é normalizado e linearmente independente, porém as funções não são necessariamente ortogonais. Portanto, os elementos fora da diagonal principal podem assumir qualquer valor  $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ . Caso o valor de  $S_{\mu\nu}$  fora da diagonal seja próximo de 1, as funções serão linearmente dependentes.

- Os autovalores da matriz  $\mathbf{S}$  são necessariamente números positivos e, portanto, a matriz  $\mathbf{S}$  é *positivamente definida*; dependência linear no conjunto base está associada à matriz  $\mathbf{S}$  ser próxima de zero.
- A matriz  $\mathbf{F}$  também é hermitiana (normalmente simétrica e real), com dimensão  $K \times K$ .
- Como o operador de Fock é um operador de um único elétron, qualquer conjunto de funções de um único elétron define a representação matricial. Observe que a matriz  $\mathbf{F}$  é a representação matricial do operador de Fock na base do conjunto de funções  $\{\phi_u(\mathbf{r})\}$ .

## Densidade de Carga

A função distribuição de probabilidade (densidade de carga) é  $|\psi_a(\mathbf{r})|^2$ , sendo  $\psi_a(\mathbf{r})$  a função de onda espacial que descreve um elétron. Se tivermos uma molécula com camada fechada descrita por um único determinante de Slater, no qual cada orbital ocupado  $\psi_a(\mathbf{r})$  contem 2 elétrons, a densidade de carga total será dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2$$

sendo  $\rho(\mathbf{r})$  a probabilidade de encontrar um elétron qualquer no elemento de volume  $d\mathbf{r}$  localizado em  $\mathbf{r}$ . O número total de elétrons ( $N$ ) é dado por

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int |\psi_a(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} = N$$

Ou seja, no caso de uma função de onda descrita por um único determinante de Slater, a densidade de carga total é a soma das densidades de carga dos elétrons.

Substituindo a expansão LCAO na expressão de densidade de carga, temos:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_{\nu\mu} \left[ 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Vamos definir a *matriz densidade* ( $P_{\mu\nu}$ ), ou *matriz ordem de ligação densidade de carga*, como

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

Dessa forma, podemos reescrever a expressão para a densidade de carga como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r})$$

Como podemos notar, dado um conjunto base de funções atômicas ( $\{\phi_u(\mathbf{r})\}$ ), a matriz  $\mathbf{P}$  define completamente a densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$ , sendo diretamente relacionada aos coeficientes de expansão representados pela matriz  $\mathbf{C}$ . O operador de Fock para um sistema de camada fechada, pode ser escrito em termos da matriz densidade como:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1) &= h(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} \left[ \int d\mathbf{r}_2 \phi_\sigma^2(\mathbf{r}_2) (2 - P_{12}) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \right] \\ &= h(\mathbf{r}_1) + v^{HF}(\mathbf{r}_1) \\ v^{HF}(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} \left[ \int d\mathbf{r}_2 \phi_\sigma^2(\mathbf{r}_2) (2 - P_{12}) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \right], \end{aligned}$$

onde  $v^{HF}(\mathbf{r}_1)$  representa um operador efetivo de um único elétron. Podemos concluir que, tendo os coeficientes de expansão que definem a combinação LCAO, podemos construir o  $v^{HF}(\mathbf{r}_1)$ , a partir do qual obtemos o operador de Fock, que é um operador efetivo de um elétron.



## Matriz de Fock LCAO

A representação matricial do operador de Fock,

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1),$$

na base  $\{\phi_u(\mathbf{r})\}$  é dada por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu).$$

O termo  $H_{\mu\nu}^{core}$  é

$$\begin{aligned}
 H_{\mu\nu}^{core} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) h(1) \phi_{\nu}(1) \\
 &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_{\nu}(1) \\
 &= \underbrace{\int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(1)}_{T_{\mu\nu}} + \underbrace{\int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \left[ -\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_{\nu}(1)}_{V_{\mu\nu}^{nucl}}
 \end{aligned}$$

com as matrizes  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{V}$  representando a contribuição da energia cinética eletrônica e energia potencial de atração elétron-núcleo, respectivamente.

Substituindo a expansão LCAO nas expressões anteriores, obtemos a representação matricial para o operador de Fock

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda\sigma} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu}^{core} + \underbrace{\sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]}_{G_{\mu\nu}} \\
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}
 \end{aligned}$$

Nesta expressão final para a matriz de Fock, notamos a presença de um termo de um elétron ( $\mathbf{H}^{core}$ ) e um termo de dois elétrons ( $\mathbf{G}$ ), que depende da matriz densidade e das integrais de dois elétrons

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2)$$

Como vimos anteriormente, uma das dificuldades para se aplicar esse método está na dimensão da matriz  $\mathbf{G}$ , que depende do número de funções do conjunto de bases atômicas.

Em suma, temos as equações de Roothaan

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$

e agora sabemos que o operador de Fock depende da matriz densidade ( $\mathbf{F}(\mathbf{P})$ ), ou em última análise da matriz dos coeficientes lineares ( $\mathbf{F}(\mathbf{C})$ ), uma vez que a matriz densidade é uma função dos coeficientes lineares ( $\mathbf{P}(\mathbf{C})$ ). Portanto, as equações de Roothaan não são lineares e a solução é obtida num processo iterativo. Se o conjunto de funções base ( $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$ ) for normalizado e ortogonal (até agora consideramos apenas um conjunto de funções normalizadas), a matriz de overlap seria unitária ( $\mathbf{S} = \mathbf{1}$ ), gerando

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\epsilon$$

que tem a forma de um problema matricial de autovalores, que podem ser resolvidas de forma menos trabalhosa. Vamos, portanto, redefinir as equações de Roothaan, impondo a restrição de um conjunto de bases atômicas ortonormal.

## Ortogonalização da Base Atômica

Um conjunto de bases atômicas ortonormal  $\{\phi'_\mu(\mathbf{r})\}$  pode ser obtido a partir do conjunto inicial ( $\{\phi_\nu(\mathbf{r})\}$ ) através de uma matriz transformação (não unitária)  $\mathbf{X}$ :

$$\phi'_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} X_{\nu\mu} \phi_\nu(\mathbf{r});$$

na base  $\{\phi'_\mu(\mathbf{r})\}$  os elementos da matriz de overlap são

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}^{*\prime}(\mathbf{r}) \phi'_{\nu}(\mathbf{r}) = \delta_{\mu\nu}$$

A matriz  $\mathbf{X}$  pode ser obtida da seguinte forma:

$$\mathbf{X}^{\dagger} \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}$$

Além de satisfazer essa relação, a matriz  $\mathbf{X}$  não pode ser singular, ou seja  $\mathbf{X}^{-1}$  deve existir

O nosso objetivo agora é encontrar a matriz de transformação  $\mathbf{X}$ , para obter o conjunto ortonormal de bases atômicas.

### Equações de Roothaan-Hall Transformadas

Tendo a matriz de transformação  $\mathbf{X}$ , podemos obter uma nova matriz para os coeficientes ( $\mathbf{C}'$ ) a partir da matriz original ( $\mathbf{C}$ )

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'$$

que substituída nas equações de Roothaan originais nos fornece:

$$F\mathbf{C} = S\mathbf{C}\epsilon$$

$$F'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\epsilon.$$

Ou seja, temos as equações de Roothaan na forma de uma equação matricial de autovalores.

As soluções são encontradas iterativamente, realizando a seguinte sequência de etapas:

- 1 Determinar a molécula e sua geometria (um conjunto de coordenadas nucleares  $\{\mathbf{R}_A\}$ , números atômicos  $\{Z_A\}$  e o número de elétrons)
- 2 Escolher um conjunto de bases atômicas  $\{\phi_\nu(\mathbf{r})\}$ .
- 3 Calcular todas as integrais necessárias:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) = \delta_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) + \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \right] \phi_\nu(1)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2)$$

- 4 Diagonalizar a matriz  $\mathbf{S}$  e obter a matriz transformação  $\mathbf{X}$ , através de uma das duas opções:

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2}$$

- 5 Calcular a matriz  $\mathbf{G}$  a partir da matriz densidade  $\mathbf{P}$  e das integrais  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

- 6 Formar a matrix de Fock

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}^{core} + \mathbf{G}$$

- 7 Calcular a matriz de Fock transformada

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$$

- 8 Diagonalizar a matriz  $\mathbf{F}'$  para obter as matrizes  $\mathbf{C}'$  e  $\varepsilon$

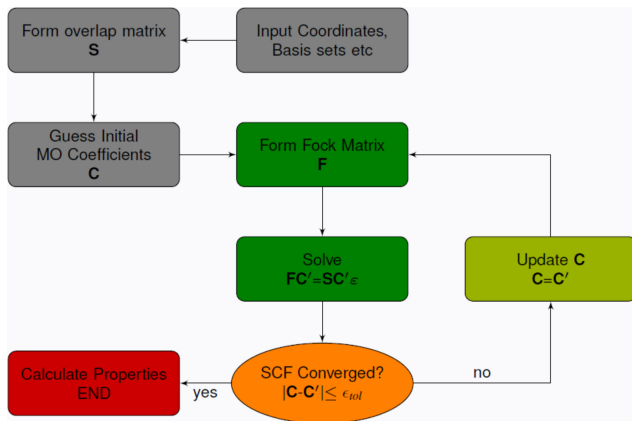
- 9 Calcular

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$$

- 10 Construir uma nova matriz densidade  $\mathbf{P}$  com a matriz  $\mathbf{C}$  mais recente (no último passo).



- 11 Determinar se o procedimento convergiu. Isto é, comparar a matrix densidade obtida no item 10 com aquela empregada para construir o operador de Fock, item 5. Se elas não forem idênticas dentro da precisão estabelecida, retornar ao item 5. Repetir as etapas seguintes, até que o processo alcance a convergência.



Esse processo é muito semelhante ao do método SCF Hartree-Fock (*Hartree-Fock self-consistent-field*).

- Roothaan sugeriu o nome: *LCAO self-consistent-field (SCF)*, processo do campo autoconsistente com a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos.
- Observe que a solução encontrada no método LCAO-SCF depende da base atômica escolhida.
- No entanto, a solução das equações de Hartree-Fock não apresentam essa dependência, uma vez que não existe base atômica no método Hartree-Fock.

Antes de prosseguir fazendo algumas considerações práticas sobre o método Hartree-Fock-Roothaan-Hall, vamos fazer alguns comentários sobre a interpretação das soluções encontradas.

## Interpretações: Teorema de Koopman

Vamos retornar à equação

$$f |\chi_j\rangle = \varepsilon_j |\chi_j\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty.$$

Qual o significado dos valores de  $\varepsilon_i$ ?

A energia total do sistema é dada por:

$$E_0 = \sum_a^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle$$

Em relação à diferença entre a energia total e a soma das energias dos spin-orbitais, é sempre bom lembrar alguns aspectos:

- 1 A energia total não é igual a soma das energias dos spin-orbitais, como pode ser visto a partir das expressões anteriores.

- ② O operador de Fock contém termos descrevendo a interação (repulsão) de um elétron com todos os outros (através dos operadores **J** e **K**); a soma sobre todas as energias dos spin-orbitais dobra o termo de repulsão de um elétron com outro (p.ex. a repulsão do elétron 2 e 3 entra na soma das energias dos spin-orbitais duas vezes, uma como  $\frac{1}{r_{23}}$  e outra com  $\frac{1}{r_{32}}$ ).
- ③ Apesar do método Hartree-Fock ser considerado algumas vezes com um modelo de partículas independentes, na verdade devemos lembrar que o termo *independente* no contexto Hartree-Fock não quer dizer *não interagente*. No modelo Hartree-Fock as partículas (elétrons) interagem através de um campo médio.
- ④ Portanto, a soma da energia de cada partícula não pode ser igual a soma da energia total do sistema, como seria em um modelo de partículas independentes. O modelo Hartree-Fock também é conhecido como aproximação do campo médio.

No trabalho original de Roothaan, ele analisou o problema da energia de ionização de uma molécula. O potencial de ionização de um sistema no estado fundamental com  $N$  elétrons descrito pela função de onda  $|^N\Psi_0\rangle$  é dado por:

$$IP = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0$$

sendo  ${}^{N-1}E_c$  e  ${}^N E_0$  as energias médias obtidas a partir dos determinantes de Slater apropriados:

$$\begin{aligned} {}^N E_0 &= \langle {}^N\Psi_0 | H | {}^N\Psi_0 \rangle \\ {}^{N-1} E_0 &= \langle {}^{N-1}\Psi_c | H | {}^{N-1}\Psi_c \rangle, \end{aligned}$$

sendo  $\Psi_c$  representando do determinate obtido removendo-se um elétron do spin-orbital  $\chi_c$ . Note que no caso do sistema ionizado, a função de onda não corresponde mais a uma função de onda singleto, mas sim a um dubleto (um único elétron desemparelhado). Além disso, dependendo do spin-orbital que o elétron for removido, a função de onda  $|{}^{N-1}\Psi_c\rangle$  pode não corresponder ao estado fundamental do cátion.

Se consideramos os spin-orbitais do sistema neutro e do iônico forem iguais (spin-orbitais forem *congelados* durante o processo de ionização), o potencial de ionização pode ser calculado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} IP &= {}^{N-1}E_c - {}^N E_0 \\ &= -\varepsilon_c \end{aligned}$$

Isso nos diz que, no caso de  $|{}^{N-1}\Psi_c\rangle$  e  $|{}^N\Psi_0\rangle$  serem boas aproximações (funções de onda) para o estado fundamental dos sistemas iônico e neutro, respectivamente, o negativo da energia do spin-orbital  $\varepsilon_c$  ( $-\varepsilon_c$ , sendo  $\chi_c$  o spin-orbital donde o elétron foi removido), deverá ser uma boa aproximação para o valor experimental do potencial de ionização do sistema; essa análise justifica a nomenclatura de energia orbital para o valor de  $\varepsilon_i$ .

De forma análoga, podemos obter uma estimativa para a afinidade eletrônica (EA) do sistema molecular. Neste caso, a função de onda do estado fundamental do ânion pode ser aproximada pelo determinante de Slater  $|{}^{N+1}\Psi_r\rangle$ , sendo  $\chi_r$  o spin-orbital que recebeu um elétron,

$$\begin{aligned} EA &= {}^N E_0 - {}^{N+1}E_r \\ &= -\varepsilon_r \end{aligned}$$

Portanto, o negativo da energia do spin-orbital orbital que recebeu o elétron ( $-\varepsilon_r$ , sendo  $\chi_r$  o spin-orbital que recebeu o elétron) é uma aproximação para o valor experimental da afinidade eletrônica da molécula.

Esses dois resultados

$$IP = -\varepsilon_c$$

$$EA = -\varepsilon_r,$$

são conhecidos como teoremas de Koopman, de acordo com o qual um sistema molecular contendo  $N$  elétrons descrito pelo método Hartree-Fock através de um único determinante de Slater  $|^N\Psi_0\rangle$ , e com energias dos spin-orbitais ocupados ( $\varepsilon_a$ ) e virtuais ( $\varepsilon_r$ ), tem energia potencial de ionização aproximada a  $-\varepsilon_a$  e afinidade eletrônica aproximada a  $-\varepsilon_r$ , sendo  $\varepsilon_a$  e  $\varepsilon_r$  as energias dos spin-orbitais  $\chi_a$  e  $\chi_r$ , de onde um único elétron foi removido ( $\chi_a$ , ionização) ou adicionado ( $\chi_r$ , afinidade eletrônica).

Em relação à previsão feita pelo teorema de Koopman para o potencial de ionização, vale fazer alguns comentários adicionais. O primeiro potencial de ionização é obtido removendo o elétron do orbital molecular ocupado com energia mais alta (menos negativa), chamado HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Como vimos, o teorema de Koopman supõe que os spin-orbitais (orbitais

moleculares) se mantêm intactos durante o processo de ionização, ou seja, são congelados. Isso implica que os efeitos de relaxação eletrônica (acomodação dos elétrons ao novo ambiente, contendo um elétron a menos) são desprezados. O potencial de ionização pode ser calculado de um outra forma, conhecida com  $\Delta SCF(IP)$

$$\Delta SCF(IP) = E_{LCAO-SCF}^{c\acute{a}tion} - E_{LCAO-SCF}^{neutra}$$

onde  $E_{LCAO-SCF}^{c\acute{a}tion}$  e  $E_{LCAO-SCF}^{neutra}$  representam, respectivamente, as energias do cátio e da espécie neutra calculadas com a aproximação LCAO-SCF. Neste caso, os efeitos de relaxação dos orbitais serão incluídos, uma vez que um novo cálculo LCAO-SCF será feito para determinar a energia do cátio. No entanto, se os efeitos de relaxação forem incluídos dessa maneira, o resultado será um potencial de ionização menor do que o previsto, pois ao incluir os efeitos de relaxação estaremos diminuindo a energia do cátion em relação à espécie neutra. Como na espécie neutra temos um elétron a mais do que no cátion radical, os efeitos de correlação eletrônica serão maiores na espécie neutra do que no cátion radical. Como no método LCAO-SCF a correlção eletrônica não é considerada, a espécie neutra é estabilizada em menor grau do que o cátion radical, resultando em um potencial de ionização ( $\Delta SCF(IP)$ ) menor. O teorema de Koopman se aproveita de um cancelamento de erros, gerando resultados melhores, principalmente se



conjuntos extensos de bases atômicas forem empregados para descrever os orbitais moleculares. No entanto, se o elétron for removido de orbitais que não o HOMO, essa aproximação apresentará erros maiores, uma vez que quanto mais fortemente os elétrons são mantidos na molécula, maiores serão os efeitos de correlação eletrônica.

Em relação à afinidade eletrônica, podemos realizar a seguinte análise. Normalmente, o elétron será adicionado ao orbital virtual (vazio) com energia mais baixa (LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*). Como o ânion radical possui um número maior de elétrons, os efeitos de correlação eletrônica e relaxação dos orbitais serão favoráveis ao ânion radical. Ao invés de ocorrer cancelamento de erros, os erros serão adicionados e a afinidade eletrônica prevista pelo teorema de Koopman será subestimada. No caso de afinidades eletrônicas é melhor estimar o resultado através do valor de  $\Delta SCF(EA)$  correspondente.

## Interpretações: Teorema de Brillouin

O teorema de Brillouin está relacionado ao elemento de matriz entre um estado de referência Hartree-Fock ( $|^N\Psi_0\rangle$ ) e estados unicamente excitados ( $|^N\Psi_a^r\rangle$ ), ou seja, aqueles obtidos a partir da excitação de um elétron de um orbital ocupado  $\chi_a$  para um orbital virtual  $\chi_r$ . De acordo com o teorema de Brillouin, o elemento de matriz entre esses dois estados é:

$$\langle ^N\Psi_0 | H | ^N\Psi_a^r \rangle = \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle$$

$$\langle ^N\Psi_0 | H | ^N\Psi_a^r \rangle = 0,$$

determinantes unicamente excitados  $|^N\Psi_a^r\rangle$  não interagem diretamente com o determinante de referência Hartree-Fock. Lembre que durante a resolução das equações de Hartree-Fock, os elementos fora da diagonal eram iguais a zero ( $\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = 0$ , para  $i \neq j$ ).

## Valores Médios e Análise Populacional

- A energia pode ser calculada em cada iteração:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu})$$

- Energia total:

$$E_{total} = E_0 + \sum_A \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}};$$

- Como obter o valor de uma determinada propriedade molecular a partir da função de onda LCAO-SCF.
- Várias propriedades são descritas por operadores de um único elétron,

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

onde  $h(i)$  é um operador que depende apenas das coordenadas de um único elétron.

- Valor médio da propriedade da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\langle O_1 \rangle &= \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_a \rangle \\ \langle O_1 \rangle &= \sum_a^{N/2} (\psi_a | O_1 | \psi_a) \\ \langle O_1 \rangle &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (\nu | h | \mu).\end{aligned}$$

- É necessário: a matriz densidade e os valores das integrais de um elétron (regras anteriores).
- Momento de dipolo:

$$\vec{\mu} = \left\langle \Psi_0 \left| - \sum_i q_i \mathbf{r}_i \right| \Psi_a \right\rangle + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A$$

- Elemento de matriz:

$$\vec{\mu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (\nu | \mathbf{r} | \mu) + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A.$$

- Componente  $x$ ,

$$\mu_x = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (\nu|x|\mu) + \sum_A Z_A X_A$$

$$(\nu|x|\mu) = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) x_1 \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1),$$

### Análise Populacional de Mulliken (Robert Sanderson Mulliken)

- R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* (1955), 23(10), 1833-1840.
- R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* (1955), 23(10), 1841-1846.
- R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* (1955), 23(12), 2338-2342.
- R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* (1955), 23(12), 2343-2346.
- Não confundir com Robert A. Millikan, Prêmio Nobel de Física pela determinação da carga elementar do elétron e por trabalhos sobre o efeito fotoelétrico.

- $H_2^+$ , orbital molecular ligante:

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (1s_A(\mathbf{r}) + 1s_B(\mathbf{r}))$$

- Densidade de carga é

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= |\psi_b(\mathbf{r})|^2 \\ &= \frac{1}{2(1+S)} [(1s_A(\mathbf{r}) + 1s_B(\mathbf{r})) (1s_A(\mathbf{r}) + 1s_B(\mathbf{r}))] \\ \rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2(1+S)} [(1s_A(\mathbf{r}))^2 + (1s_B(\mathbf{r}))^2 + 2(1s_A(\mathbf{r})1s_B(\mathbf{r}))] \end{aligned}$$

- Notação matricial:

$$\rho(\mathbf{r}) = (1s_A(\mathbf{r}) + 1s_B(\mathbf{r})) \begin{pmatrix} \frac{1}{2(1+S)} & \frac{1}{2(1+S)} \\ \frac{1}{2(1+S)} & \frac{1}{2(1+S)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_A(\mathbf{r}) \\ 1s_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix},$$

- $\mathbf{P}$  é a matriz densidade de carga (matriz das cargas, ou ordens de ligação).

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2(1+S)} & \frac{1}{2(1+S)} \\ \frac{1}{2(1+S)} & \frac{1}{2(1+S)} \end{pmatrix}$$

- Número total de elétrons (neste caso  $N = 1$ ) : integrar a densidade de carga:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\tau = \left[ \begin{array}{c} \underbrace{\int \frac{(1s_A(\mathbf{r}))^2}{2(1+S)} d\tau}_A + \underbrace{\int \frac{(1s_B(\mathbf{r}))^2}{2(1+S)} d\tau}_B \\ + \underbrace{\int \frac{2(1s_A(\mathbf{r})1s_B(\mathbf{r}))}{2(1+S)} d\tau}_{AB} \end{array} \right]$$

- A: densidade de carga sobre o átomo A; B a densidade de carga sobre o átomo B; AB a densidade de carga (fração de elétrons) na região da ligação entre os átomos A e B.
- A e B são chamados de *net atomic population*; AB é *net bond (overlap) population*. O

- Os átomos A e B apresentam a mesma fração de carga (*net atomic population*,  $\frac{1}{2(1+S)}$ ), enquanto a fração de carga existente entre eles é dada por  $\frac{2S}{2(1+S)}$ .
- Robert S. Mulliken: análise populacional.
- Cada termo representando um *net overlap population* deve ser distribuído igualmente entre os átomos que formalmente contribuem para a ligação química; a soma desta contribuição com a parte correspondente a *net atomic population* do átomo em questão fornece a *gross atomic population*.
- Neste exemplo, temos que a *net atomic population* no átomo A mais a parte proveniente da *net overlap population* é:

$$\frac{1}{2(1+S)} + \frac{1}{2} \left( \frac{2S}{2(1+S)} \right) = \frac{1}{2}$$

- Generalizando para função de onda descrita por um único determinante de Slater e supondo ocupação dupla dos orbitais moleculares ( $\phi_i$ ), descritos pela aproximação LCAO.



- A densidade de carga é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \left[ |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 + \cdots + |\phi_{N/2}|^2 \right]$$

- Interpretação: uma nuvem com carga total  $-Ne$ , composta por  $N/2$  nuvens eletrônicas individuais representadas pelos orbitais moleculares, cada uma deles contendo dois elétrons.
- Na aproximação LCAO, cada orbital molecular é descrito pela soma das contribuições de todos os átomos que compõem a molécula; portanto, a carga eletrônica representada por cada um dos orbitais moleculares também se distribui entre os diversos átomos da molécula.
- Podemos fazer uma partição da carga eletrônica molecular entre todos os átomos da molécula, calcular a carga correspondente a cada uma destas contribuições e localizar a carga (ponto) em um determinado núcleo.
- Obtemos, assim, a população de elétrons em um determinado átomo, originando o nome análise populacional.

- Integrarmos a densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$  em todo o espaço

$$\int \rho(\mathbf{r}) dV = 2 \int |\phi_i|^2 dV = N$$

obtemos o número total de elétrons da molécula.

- Introduzindo a expansão LCAO ( $\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$ ):

$$\begin{aligned} \int \rho(\mathbf{r}) dV &= 2 \int |\phi_i|^2 dV \\ &= \sum_i \sum_{rs} 2c_{ri}^* c_{si} S_{rs} \end{aligned}$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) dV = \sum_{rs} P_{rs} S_{rs}$$

$$N = \text{Tr}(\mathbf{PS})$$

- $\mathbf{P}$  é a matrix densidade (ou também matrix de carga, ou ordem de ligação)

$$P_{rs} = \sum_i 2c_{ri}^* c_{si}$$

- Para fazer soma sobre todas as funções da base atômica  $(r, s)$ , devemos considerar também o átomo ao qual a função pertence. Ou seja, podemos particionar a soma sobre as bases atômicas e os átomos correspondentes:

$$N = \sum_A \sum_{r \in A} \sum_B \sum_{s \in B} P_{rs} S_{rs}$$

considerando apenas a carga entre dois átomos simultaneamente.

- Mulliken sugeriu as seguintes partições:
- Partição atômica

$$N = q_A$$

$$q_A = \sum_{r \in A} \left( \sum_B \sum_{s \in B} P_{rs} S_{rs} \right)$$

onde  $q_A$  são as chamadas *cargas de Mulliken*, normalmente calculadas na maioria das aplicações computacionais.

- A carga de Mulliken nos fornece a informação sobre a fração da densidade eletrônica total que está concentrada em um átomo particular.

- O valor da carga de Mulliken pode ser associado à reatividade de um determinado átomo num molécula e, também, à contribuição de cada átomo para o momento de dipolo molecular.
- Partição atômica e de ligação. A soma pode ser feita da seguinte forma:

$$N = \sum_A \sum_{r,s \in A} P_{rs} S_{rs} + \sum_{A < B} 2 \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} P_{rs} S_{rs}$$

$$N = \sum_A \bar{q}_A + \sum_{A < B} \bar{q}_{AB}$$

onde  $\bar{q}_A$  representa a contribuição dos átomos e  $\bar{q}_{AB}$  a contribuição dos pares de átomos.

- $\bar{q}_{AB}$  será grande e positivo para os pares de átomos aos quais estão associadas ligações químicas.
- $\bar{q}_{AB}$  pode ser uma medida da interação entre os átomos A e B, ou caráter ligante ou anti-ligante:
  - $\bar{q}_{AB} < 0$  podemos dizer que não há ligação química;
  - $\bar{q}_{AB}$  for grande, podemos tratar a interação como um indício da existência de ligações químicas.

- Problemas com a análise populacional de Mulliken (pelo próprio Mulliken)
  - Requer o uso de um conjunto de bases atômicas balanceadas, na qual um número equivalente de funções base seja empregado para descrever cada um dos átomos constituintes da molécula.
  - Requer que cada uma das funções do conjunto base esteja associada a um centro atômico, não sendo aplicável se as funções bases não estiverem centradas em locais que não sejam os centros atômicos.
  - Deve-se ter em mente que funções bases muito difusas alcançam regiões bem distantes dos núcleos aos quais elas foram associadas. Portanto, durante a análise populacional de Mulliken a densidade de carga desses orbitais difusos será atribuída ao núcleo no qual a função estiver centrada.
  - A partição equitativa de elétrons entre pares de átomos, mesmo que a eletronegatividade deles não seja muito diferente, pode gerar valores de cargas atômicas não condizentes com a realidade.

### Análise populacional de Löwdin

- Sabe-se que:

$$tr(\mathbf{AB}) = tr(\mathbf{BA}).$$

- A matriz  $\mathbf{S}$  é definida positivamente. Podemos usar potências da matriz  $\mathbf{S}$ , onde  $x$  é um número real arbitrário:

$$\mathbf{S}^{1-x}\mathbf{S}^x = \mathbf{S}$$

- Número de elétrons é:

$$\begin{aligned} N &= Tr(\mathbf{PS}) \\ &= (\mathbf{S}^\alpha \mathbf{PS}^{1-\alpha}) \\ &= \sum_{\mu} (\mathbf{S}^\alpha \mathbf{PS}^{1-\alpha})_{\mu\mu}; \end{aligned}$$

- Se  $\alpha = 0$  ou  $\alpha = 1$ , teremos a análise populacional proposta por Mulliken.
- Análise populacional de Löwdin:  $\alpha = 1/2$

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\mu} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{PS}^{1/2})_{\mu\mu} \\ N &= \sum_{\mu} \mathbf{P}'_{\mu\mu} \end{aligned}$$

- Matriz densidade  $\mathbf{P}'$  é definida em termos de um conjunto base ortogonalizado simetricamente.
- A densidade de carga é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P'_{\mu\nu} \phi'_{\mu}(\mathbf{r}) \phi'_{\nu}^*(\mathbf{r})$$

$$\phi'_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} (\mathbf{S}^{-1/2})_{\mu\nu} \phi_{\nu}(\mathbf{r}).$$

- Com os elementos diagonais  $\mathbf{P}'_{\mu\mu}$  para calcular a carga sobre os átomos: análise populacional de Löwdin

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu}$$

- Para se comparar cargas em átomos de moléculas diferentes é necessário empregar o mesmo conjunto de bases atômicas.
- Todos os átomos devem ser descritos de forma balanceada.
- A análise populacional de Löwdin é menos sensível ao conjunto de bases atômicas e fornece valores de cargas mais próximos dos previstos pela intuição química.