

KLEBER CARLOS MUNDIM

UMA FORMULAÇÃO ALTERNATIVA PARA A TEORIA DOS ORBITAIS
MOLECULARES BASEADA NA ÁLGBRA DE GRASSMANN

Tese de Doutorado

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 09 de agosto de 1991.

À Suely, Bruna e
meus Pais.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Mário Giambiagi e Myriam Giambiagi por me terem acolhido, como seu orientando, num período em que minhas idéias fluíam de forma rápida e desordenada; pelas discussões na parte teórica do trabalho, bem como por proporcionarem uma atmosfera amigável na nossa interação.

A minha esposa Suely Pedrosa pelas discussões importantes na parte teórica e pela paciência e carinho naqueles momentos em que tudo parecia não dar certo.

A minha filha Bruna Pedrosa Mundim pela alegria e a energia que me tem proporcionado nestes últimos tempos.

Ao professor Paulo Pitanga pelas discussões importantes sobre aspectos físicos e matemáticos tanto no tema de tese como em outros, que permitiram o desenvolvimento de trabalhos interessantes em conjunto.

Ao prof. Dieter Cremer do "Physikalische Chemie Institut zu Köln" na Alemanha, pela paciência e pela grande contribuição na parte computacional em química quântica.

Aos professores do Instituto de Física pelo apoio constante e em particular ao prof. Aurino Ribeiro Filho e ao prof. Dionícarlos S. Vasconcelos, do Dep. de Física do Estado Sólido-UFBA, pelo incentivo diário.

Ao prof. José M. Pires e ao Sr. Luiz Reis pela ajuda na parte computacional.

À Vanda Wood pela forma carinhosa que nos tem atendido e pela cordialidade e presteza de seus serviços.

Finalmente, agradeço ao DAAD-Deutscher Akademischer Austauschdienst e ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Propõe-se uma formulação alternativa para tratar a teoria dos orbitais moleculares, tendo como base as propriedades da álgebra de Grassmann. Essa formulação algébrica permite-nos mostrar que:

- a descrição da antissimetria da função de onda ψ , em termos de determinantes de Slater, é obtida como um caso particular nesta álgebra;

- a aproximação de interação de configurações (CI) surge, naturalmente, numa forma sintética;

- alguns conceitos químicos podem ser interpretados geometricamente;

- existe uma relação de equivalência simples entre os geradores de Grassmann e os operadores simétricos básicos (BSO);

- a operacionalidade da álgebra, na descrição de sistemas fermiônicos, permite-nos generalizar certos conceitos da química quântica numa forma simples e elegante;

- os geradores de Grassmann têm propriedades análogas às dos operadores de segunda quantização.

Como aplicação desta teoria, alguns conceitos básicos para átomos são estendidos para grupos atômicos. Como exemplo introduzem-se os seguintes índices generalizados: valência de grupo, índice de ligação entre vários centros, energia de grupo e correlação entre as flutuações das cargas dos grupos atômicos. Usando métodos semi-empíricos e *ab-initio* calculam-se os novos índices para diferentes sistemas moleculares e verifica-se que os resultados numéricos obtidos estão de acordo com a expectativa química.

ABSTRACT

An alternative approach to molecular orbital theory is developed, based on the Grassmann algebra. This formulation allows us to show that:

- the wave function (ψ) antisymmetry, based on Slater determinants, is obtained as a particular result with this algebra;

- the configuration interaction method (CI) appears, naturally, in a synthetical way;

- it is possible to give a geometrical interpretation for several quantum chemistry concepts;

- there is a straightforward equivalence relation between Grassmann generators and basic symmetric operators (BSO);

- due to the operational adequacy of Grassmann algebra for the description of fermionic systems, it is possible to generalize several quantum chemistry concepts, in a simple and elegant way;

- the Grassmann generators have properties similar to those of second quantization operators.

As applications of this alternative approach, several basic concepts for atoms are extended to groups of atoms. As simple examples, the following generalized concepts are introduced : atomic group valence, multicentral bond index, atomic group energy and correlation between atomic group charge fluctuations. The new indices are calculated, using semi-empirical and *ab-initio* approaches, for different chemical compounds. Numerical results agree with chemical expectation.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
ÍNDICES DE FIGURAS.....	X
ÍNDICES DE TABELAS.....	XI
INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 1- ALGEBRA DE GRASSMANN.....	18
1.1- Introdução.....	18
1.2- O Produto Exterior.....	21
1.3- O Produto Interno de r-Vetores.....	29
1.4- Álgebra de Grassmann Generalizada - qG	32
CAPÍTULO 2- ESPAÇOS ANTICOMUTANTES : UMA FORMULAÇÃO ALTERNATIVA PARA A DESCRIÇÃO DA ANTISSIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA.....	34
2.1- Introdução.....	34
2.2- Orbital de Spin no Espaço de Hilbert-Grassmann.	35
2.3- Elementos de Criação e Aniquilação.....	41
2.3.1- Elemento de Aniquilação ξ^μ	41
2.3.2- Elemento de Criação ξ_μ	43
2.4- Aplicação: A Energia Eletrônica de Hartree- Fock no Estado Fundamental.....	47
2.5- Funcional da Densidade de Ordem N.....	50

CAPÍTULO 3-	VALÊNCIA DE UM GRUPO ATÔMICO.....	56
3.1-	Introdução.....	56
3.2-	Valência de um Grupo Atômico.....	59
3.3-	Aplicação e Análise dos Dados.....	61
CAPÍTULO 4-	ESTUDOS DAS CONFORMAÇÕES MOLECULARES BASEADO NA ENERGIA DE GRUPO.....	65
4.1-	Introdução.....	65
4.2-	Partição na Energia : Energia de Grupo.....	68
4.3-	Resultados e Discussão.....	71
4.3.1-	Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e Hidrogênio Persulfídrico (H_2S_2).....	72
4.3.2-	Hidrazina (N_2H_4) e Difosfina (P_2H_4).....	74
4.3.3-	Aldeído acético (CH_3COOH) ; Etano (CH_3CH_3) ; Metalamina (CH_3NH_2) e Álcool Metílico (CH_3OH).....	76
CAPÍTULO 5-	DEFINIÇÃO DE UM ÍNDICE DE LIGAÇÃO ENVOLVENDO VÁRIOS CENTROS.....	79
5.1-	Introdução.....	79
5.2-	Definição do Índice de Ligação entre vários Centros.....	80
5.3-	Resultados e Discussão.....	83
5.4-	Conclusões.....	90

CAPÍTULO 6-	GENERALIZAÇÃO DO CONCEITO DE CORRELAÇÃO ENTRE FLUTUAÇÕES DE CARGAS ATÔMICAS.....	92
6.1-	Correlação entre Flutuações.....	92
6.2-	Correlação entre Flutuações para Grupos Atômicos.....	96
CAPÍTULO 7-	EQUIVALÊNCIA ENTRE AS FORMULAÇÕES ENVOLVENDO ÁLGEBRA DE GRASSMANN E OS OPERADORES SIMÉTRICOS BÁSICOS (BSO).....	102
7.1-	Introdução.....	102
7.2-	Operador a duas Partículas.....	105
CAPÍTULO 8-	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	109
APÊNDICE.....		112
BIBLIOGRAFIA.....		118

ÍNDICES DE FIGURAS

Capítulo 3

Fig. 3.2.1 Esquema proposto por Russel para descrever a evolução do conceito de Valência.

58

Capítulo 4

Fig. 4.3.1 Função Energia de Grupo descrevendo a rotação do grupo atômico G_2 em torno do eixo de ligação entre G_1 e G_2 para os seguintes sistemas moleculares : (a) peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e (b) hidrogênio persulfídrico (H_2S_2). Em ambos casos os grupos $G_1 \subset \{HX\}$ e $G_2 \subset \{XH\}$, onde $X = O$ ou S .

73

Fig. 4.3.2 Função E_G , em função do ângulo de rotação, descrevendo a rotação do grupo G_2 em torno da ligação $G_1 - G_2$ para as moléculas: (a) hidrazina (N_2H_4) e (b) difosfina (P_2H_4). Para os dois casos os grupos $G_1 \subset \{H_2X\}$ e $G_2 \subset \{XH_2\}$, onde $X = N$ ou P .

75

Fig. 4.3.3 Função E_G descrevendo as rotações internas em torno do eixo de ligação entre os grupos G_1 e G_2 em (a) aldeído acético onde $G_2 \subset \{COH\}$, (b) etano onde $G_2 \subset \{CH_3\}$ (c) metilamina onde $G_2 \subset \{NH_2\}$ e (d) álcool metílico onde $G_2 \subset \{OH\}$. Em todos compostos o grupo G_1 contém o radical CH_3 .

77

Capítulo 5

Fig. 5.3.1 - Sistemas que aparecem nas tabelas 5.3.2 e 5.3.3. Indicamos para cada sistema a referência de onde foi tirada a geometria. 1. Ion de difluoreto de hidrogênio (134); 2. Ion fluoreto de formamida (121); 3. Dímero da H_2O protonado (122); 4. Dímero do HF protonado (123); 5. Anion diformato (124); 6. Di-hidroxiila protonada (125); 7. Dímero cíclico do formaldeido (126); 8. Dímero do HF (127); 9. Dímero da H_2O (128); 10. N-metil acetamida (117); 11. Dipéptido da glicina (135).
..... 86

Apêndice

Figura A.1 Fluxograma para a nova versão do programa CNDO/2.
..... 113

ÍNDICES DE TABELAS

Capítulo 3

Tabela 3.3.1 Valência V_c para alguns grupos atômicos.	63
--	----

Capítulo 5

Tabela 5.3.1 : Índice de ligação de três centros para alguns sistemas moleculares simples, calculados segundo diferentes aproximações. I_{ac} é o índice da eq. (2.5.11a). (^a) refere-se ao grupo NO_2	84
---	----

Tabela 5.3.2: Índices de ligação de três centros para pontes de hidrogênio calculados segundo diferentes aproximações. Os sistemas calculados aparecem na fig. 5.3.1. A energia ΔE para pontes de hidrogênio é apresentada com suas respectivas referências. (^a) a linha superior refere-se ao caso simétrico e a inferior ao assimétrico.	88
---	----

Tabela 5.3.3 : Os índices I_{OCN} para ligações peptídicas foram calculados seguindo diferentes aproximações. Os sistemas discutidos aqui são apresentados na figura 5.3.1.	89
---	----

Apêndice

Tabela A.1 Programas, métodos, linguagens e sistemas operacionais usados.	112
---	-----

INTRODUÇÃO

A competição entre proponentes de teorias científicas alternativas tem sido apresentada, freqüentemente, como uma batalha interessante de egos, cujos participantes falam a seu modo como a natureza deve se comportar. Cabe-nos usar as diferentes teorias nas aplicações onde acreditamos que elas terão maior sucesso. Essa diversidade de teorias possibilita-nos observar propriedades químicas ou físicas através de prismas diferentes, permitindo a generalização de conceitos conhecidos ou mesmo introduzindo outros novos. Um exemplo disto é a idéia de geometrização ou algebrização de teorias em Física e Química, a qual tem sido discutida por diferentes grupos de pesquisadores nestes últimos anos. Isto deve-se ao fato da visualização fácil das propriedades geométricas do sistema em estudo, permitindo desenvolver teorias dinâmicas dando-nos um maior controle sobre a evolução de tal sistema. Neste ponto as estruturas algébricas vêm assumindo um papel importante na elaboração de formulações matemáticas mais gerais. Este processo não tem afetado apenas a matemática, mas também diferentes campos da física e química onde a geometria envolvida não é apenas a do espaço físico real, mas a dos espaços de variáveis mais abstratas utilizadas no eletromagnetismo, na termodinâmica, na mecânica clássica, na dinâmica dos fluidos, nas partículas elementares e na química quântica. Dentro deste espírito propomo-nos nesta tese desen-

volver uma formulação matemática alternativa para a descrição de sistemas moleculares em química quântica.

É bem conhecido que a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente para sistemas com mais de uma partícula, sendo necessário introduzir certas aproximações. Uma das aproximações usuais consiste na construção da função de onda total ψ a partir de orbitais moleculares (OM); cada orbital molecular ϕ_1 é então uma função a uma única partícula dependendo unicamente das coordenadas espaciais e de spin de cada elétron. Esta função ψ é denominada orbital de spin e a forma mais simples de construí-la é a partir do produto entre os OM. Contudo, este produto (denominado produto de Hartree) não satisfaz o requerimento de antissimetria com respeito à troca de dois elétrons (princípio de Pauli). A solução proposta para resolver tal problema foi descrever a antissimetria por meio de um determinante, denominado *determinante de Slater*. Neste caso $\psi(x_m, x_n) = -\psi(x_n, x_m)$ e como consequência imediata temos que $\psi(x_m, x_m) = 0$, ou seja o princípio da exclusão de Pauli, pois o determinante é igual a zero se duas de suas colunas são idênticas.

Por outro lado, em 1844, Grassmann desenvolveu uma álgebra de variáveis anticomutantes cuja estrutura tornou-se, hoje, uma ferramenta matemática importante no estudo de sistemas com propriedades antissimétricas. As aplicações f , nesta álgebra, são do tipo r -lineares alternadas construídas num espaço multilinear alternado. Isto quer dizer que qualquer $f(\xi_1, \dots, \xi_r)$ é antissimétrica em relação à permutação de dois elementos gerado-

res ξ_m, ξ_n desta álgebra, assim $f(\xi_m, \xi_n) = -f(\xi_n, \xi_m)$ e toda f será nula sempre que houver dois geradores iguais na seqüência (ξ_1, \dots, ξ_1) , isto é, $f(\xi_m, \xi_m) = 0$.

Como podemos notar nos dois últimos parágrafos, a estrutura da álgebra de Grassmann tem propriedades análogas às obedecidas pela função de onda ψ , o que nos sugere colocar a seguinte questão:

Existe alguma conexão entre as duas estruturas matemáticas ou, qual seria a relação entre $\psi(x_m, x_n)$ e $f(\xi_m, \xi_n)$?

A resposta a esta questão é o nosso objeto de estudo: apresentamos uma formulação alternativa geral para a química quântica em termos da álgebra de Grassmann. Mostramos que esta formulação permite-nos tratar de forma elegante e sintética a aproximação de interação de configurações (CI), generalizar conceitos tais como o de valência, índice de ligação e tratar um sistema molecular como sendo formado por grupos de átomos em vez de ligações entre átomos individuais. Outro ponto importante, nesta formulação alternativa, é que ela fornece-nos uma interpretação geométrica de conceitos químicos. Por exemplo, a matriz densidade de ordem n pode ser entendida como um hipervolume no espaço R^n , quando definida como um produto interno de n variáveis de Grassmann.

Neste trabalho, introduzimos um formalismo algébrico alternativo, visando dar uma possível interpretação de certos conceitos na teoria dos orbitais moleculares, em função de al-

gumas propriedades da álgebra das variáveis anticomutantes.

No capítulo 1, apresentamos um resumo sobre álgebra de Grassmann, limitando-nos à discussão das principais propriedades e definições pertinentes ao desenvolvimento do trabalho. No decorrer do capítulo damos vários exemplos da realização da álgebra para facilitar a compreensão dos conceitos mais abstratos. Apresentamos também uma breve revisão histórica sobre a evolução da teoria.

No capítulo 2, apresentamos *uma formulação algébrica alternativa* que faz a conexão entre a teoria dos orbitais moleculares e a álgebra de Grassmann. Mostramos que a antissimetria via determinantes de Slater torna-se um caso particular da formulação proposta. É feita uma discussão breve sobre a interpretação dos conceitos básicos na teoria de orbitais moleculares.

Nos capítulos subseqüentes discutimos os conceitos introduzidos e algumas aplicações realizadas. Em particular, no capítulo 3, apresentamos a generalização do conceito de valência atômica para grupos de átomos, a qual pode ser tratada tanto com métodos semi-empíricos quanto *ab-initio*. Calculamos a valência para alguns grupos atômicos em diferentes compostos.

No capítulo 4, dentro ainda desta idéia de grupos atômicos, apresentamos um método semi-empírico alternativo para o estudo de conformações moleculares, baseado no conceito de energia de ligação entre grupos de átomos que compõe a molécula. Mostramos também que os resultados obtidos estão em bom acordo com os experimentais.

No capítulo 5, baseado na noção de ligação química, introduzimos uma descrição alternativa que permite definir um índice de ligação envolvendo vários centros atômicos. Em particular, as atenções são focalizadas nos índices de três centros para os quais discutimos alguns exemplos ilustrativos.

No capítulo 6, tratamos sobre a generalização do conceito de correlação entre flutuações de cargas atômicas. Estabelecemos uma relação entre a flutuação da carga atômica e o tensor de suscetibilidade para átomos e grupos atômicos.

No capítulo 7, mostramos que é possível descrever os operadores simétricos básicos (BSO) em termos da álgebra de Grassmann.

No capítulo 8, são resumidas as principais conclusões do trabalho indicando algumas perspectivas de extensão.

Finalmente, no apêndice, discutimos sobre os programas computacionais desenvolvidos para calcular os índices de grupos citados acima.

CAPÍTULO 1

ÁLGEBRA DE GRASSMANN

1.1- Introdução

Durante a realização de nosso trabalho baseado na álgebra de Grassmann verificamos que os livros de texto, notas de aulas, teses e artigos (aproximadamente 500 referências consultadas) onde a teoria de Grassmann era usada, não citavam os seus trabalhos mais importantes. Para resgatar um pouco de sua história, apresentamos a seguir um resumo de sua biografia com as referências básicas.

Hermann Günther Grassmann (1), filho de professores, nasceu em 15 de abril de 1809 na cidade de Stettin (agora Szczecin, na Polônia) e morreu em 26 de setembro de 1877. Iniciou seus estudos com sua mãe, vindo posteriormente a ser aluno do ginásio de Stettin. Em seguida foi a Berlim, onde estudou teologia. Retornou à sua cidade natal, em 1830, iniciando os seus estudos em matemática e física. Em 1832, começou os seus trabalhos em geometria aplicando-os à mecânica analítica de Lagrange. Na mecânica celeste conseguiu desenvolver uma teoria diferente da apresentada por Laplace.

O primeiro volume do principal trabalho de Grassmann foi apresentado em 1843, na forma manuscrita, com o nome de *Die lineale Ausdehnungslehre* (Teoria da Extensão Linear). Inicialmen-

te as idéias de Grassmann não foram entendidas, mesmo por matemáticos do calibre de Möbius. Baseado no conceito de conectividade, Grassmann aplicou a *Ausdehnungslehre* na descrição de uma nova teoria do eletromagnetismo.

O trabalho de Grassmann só veio receber um reconhecimento da comunidade científica após ter submetido um artigo, sob sugestão de Möbius em 1846, à Fürstlich Jablonowsky'che Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig.

Em maio de 1847, Grassmann escreveu ao ministro da educação da Prússia se candidatando a uma vaga de professor na Universidade. O ministro pediu a opinião do matemático E. Kummer, o qual fez severas críticas aos trabalhos de Grassmann, levando assim à rejeição de sua candidatura.

Tornou-se membro da Academia de Ciências de Göttingen, em 2 de dezembro 1871, o que o encorajou a publicar pequenos artigos durante os últimos anos de sua vida. Em 1877, ele iniciou uma nova edição de seu livro *Ausdehnungslehre*, a qual foi publicada após a sua morte em 1877. Somente no final de sua vida é que seus trabalhos receberam o real reconhecimento de vários matemáticos importantes da época, tais como; A. Clebsch, J. Plücker, A. Möbius, R. Mehmke, A. Lotze, F. Caspary, mas foi J. Gibbs o que mais propagou as idéias de Grassmann ao estudar o problema dos quatérnions. Gibbs publicou vários artigos na revista *Nature*, no período de 1891 a 1895, mostrando a correlação entre os quatérnions de Hamilton e a *Ausdehnungslehre*.

Grassmann participou também de grupos evangélicos, escreveu livros de matemática básica para o ginásio e glossários bíblicos. Participou diretamente na revolução de 1848, fez pesquisas em teorias envolvendo misturas de cores, como também deu importantes contribuições ao estudo da fonética.

Hoje, já perto do século XXI, podemos notar claramente quanto as suas idéias se expandiram nas mais diversas áreas da física, matemática e química. Numa rápida pesquisa na literatura podemos verificar aplicações de sua teoria em áreas tais como: teoria das partículas elementares, termodinâmica, mecânica estatística, teoria eletromagnética, mecânica pseudo-clássica, estudo das formas diferenciais, álgebra exterior, geometria diferencial e outras mais.

A *Ausdehnungslehre* foi apresentada em duas versões, a de 1844 e a de 1862, com a seguinte história de impressão:

1844 : Die Ausdehnungslehre, Editor Otto Wigand, Leipzig, (1844).

1862 : Uma versão reescrita da obra acima foi publicada também em Leipzig pelo mesmo editor.

1878 : Uma edição análoga à de 1844 apenas com algumas notas de rodapé e apêndices. Ed. Otto Wigand, Leipzig.

1894 : A mesma edição de 1878 incluindo o artigo de Grassmann *Die Geometrische Analyse* editado por Friedrich Engel.

1896 : Uma nova versão da edição de 1862, publicada em Leipzig, como um volume de uma coletânea de seus artigos.

1969 : A mais nova edição publicada em New York, onde foram feitas pequenas correções na edição de 1894. Ed. Chelsea Publishing Company, Bronx, New York.

1.2- O Produto Exterior

Nesta seção, apresentamos algumas propriedades de um espaço multilinear alternado (2-5) para tornar clara a formulação desenvolvida nos próximos capítulos.

Sejam E_1, E_2, \dots, E_r, U espaços vetoriais e f uma aplicação de $(E_1 \times E_2 \times \dots \times E_r)$ em U ;

$$f : E_1 \times E_2 \times \dots \times E_r \longrightarrow U \quad . \quad (1.2.1)$$

Se a aplicação f for linear, separadamente, em cada uma das variáveis ξ_k , isto é,

$$\begin{aligned} f(\xi_1, \dots, \xi_k + \eta, \dots, \xi_r) &= f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) \\ &+ f(\xi_1, \dots, \eta, \dots, \xi_r) \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

e

$$f(\xi_1, \dots, a\xi_k, \dots, \xi_r) = a f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) \quad , \quad (1.2.3)$$

onde $\xi_1 \in E_1, \dots, \xi_k \in E_k$ e $\xi_r \in E_r$ e $a \in \mathbb{R}$ então f é dita r -linear.

Dentro do conjunto de todas as aplicações acima, tomemos o subconjunto das f que satisfazem a relação

$$f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = 0 \quad , \quad (1.2.4)$$

sempre que a seqüência $(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r)$ tiver pelo menos uma repetição, ou seja

$$f(\xi_1, \dots, \xi_{j-1}, \xi, \xi_{j+1}, \dots, \xi_{k-1}, \xi, \xi_{k+1}, \dots, \xi_r) = 0 \quad , \quad (1.2.5)$$

onde $\xi_1, \dots, \xi_r, \xi \in E$. Este subconjunto é comumente denotado $\mathcal{S}_r(E, U)$.

A fim de que $f \in \mathcal{S}_r(E, U)$ seja alternada, é necessário e suficiente que f seja antissimétrica na troca de dois elementos geradores da álgebra, isto é,

$$f(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = -f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_j, \dots, \xi_r) \quad . \quad (1.2.6)$$

A prova deste resultado é obtida de uma forma simples escrevendo a função f como a seguir

$$f(\xi_1, \dots, \alpha, \dots, \beta, \dots, \xi_r) = f(\alpha, \beta) \quad . \quad (1.2.7)$$

Como f é alternada, ela deve ser nula no caso de existirem dois elementos iguais no argumento, então temos que

$$f(\alpha+\beta, \alpha+\beta) = 0 \quad . \quad (1.2.8)$$

Usando a propriedade de r -linearidade da aplicação f (veja a equação (1.2.2)), ela pode ser escrita como uma soma de aplicações como a seguir,

$$\begin{aligned} f(\alpha+\beta, \alpha+\beta) &= f(\alpha, \alpha) + f(\alpha, \beta) + f(\beta, \alpha) + f(\beta, \beta) \\ &= f(\alpha, \beta) + f(\beta, \alpha) \\ &= 0 \quad , \quad (1.2.9) \end{aligned}$$

de onde tiramos que f é antissimétrica, isto é $f(\alpha, \beta) = -f(\beta, \alpha)$, pois $f(\alpha, \alpha) = f(\beta, \beta) = 0$ por definição de uma aplicação r -linear alternada.

Para tornar claro o significado de uma aplicação multilinear alternada, damos abaixo uma possível realização neste espaço:

A aplicação bilinear $f : \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R}^3$ definida por $f(\alpha, \beta) = \vec{\alpha} \times \vec{\beta}$ (produto vetorial) é bilinear alternada, como mostraremos a seguir.

Se e_1, e_2 e e_3 é uma base canônica em \mathbb{R}^3 , temos que $e_m \times e_n = (\delta_{mn} - 1) e_n \times e_m = e_k$, para k, m e $n = 1, 2, 3$ e $k \neq m$ e n (tomados numa ordem cíclica). Para $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ e $\vec{\beta} = (\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ arbitrários, temos

$$\begin{aligned} f(\alpha, \beta) &= \vec{\alpha} \times \vec{\beta} \\ &= (\alpha_1 e_1 + \alpha_2 e_2 + \alpha_3 e_3) \times (\beta_1 e_1 + \beta_2 e_2 + \beta_3 e_3) \\ &= (\alpha_2 \beta_3 - \alpha_3 \beta_2) e_1 + (\alpha_3 \beta_1 - \alpha_1 \beta_3) e_2 + (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) e_3 \\ &= (\alpha_2 \beta_3 - \alpha_3 \beta_2, \alpha_3 \beta_1 - \alpha_1 \beta_3, \alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) \quad , \quad (1.2.10) \end{aligned}$$

onde podemos notar que $f(\alpha, \alpha)$ é nula para qualquer $\alpha \in \mathbb{R}^3$; isto significa que f é alternada ou $\vec{\alpha} \times \vec{\beta} = -\vec{\beta} \times \vec{\alpha}$.

Pode-se notar facilmente que uma aplicação multilinear alternada satisfaz condições inteiramente análogas às propriedades verificadas por determinantes, como mostramos na proposição abaixo.

Proposição:

Seja $f : E \times \dots \times E \longrightarrow U$ uma aplicação r -linear alternada. Dada uma base ordenada $(\gamma_1, \dots, \gamma_m)$ em E , para cada subconjunto $J = \{j_1 < j_2 < \dots < j_r\} \subset I_m = \{1, 2, \dots, m\}$, seja

$$f(\gamma_{j_1}, \dots, \gamma_{j_k}, \dots, \gamma_{j_r}) = u_j \in U \quad . \quad (1.2.11)$$

E se $\xi_1 = \sum_k A_1^k \gamma_k, \dots, \xi_r = \sum_k A_r^k \gamma_k$ são geradores de E , temos

$$f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = \sum_j \det(A^j) u_j \quad , \quad (1.2.12)$$

onde (A^j) é uma submatriz da matriz $r \times m$ dos coeficientes dos geradores ξ_k . O número máximo de elementos u_j diferentes é obtido combinando r geradores de um espaço m -dimensional pela relação

$$\binom{m}{r} = \frac{m!}{r!(m-r)!} \quad . \quad (1.2.13)$$

Assim, dada uma aplicação r -linear alternada $f : E \times \dots \times E \rightarrow U$ com $\dim(E) = m$ temos, pelos resultados acima, que cada elemento da imagem de $f(E \times \dots \times E)$ é uma combinação de elementos $u_j \in U$ cujo número não excede a $\binom{m}{r}$. Então o subespaço de U gerado por $f(E \times \dots \times E)$ tem dimensão menor ou igual a $\binom{m}{r}$ e será máxima quando os vetores u_j são linearmente independentes.

No caso em que $\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r \in E$ são linearmente dependentes, temos que $f : E \times E \times \dots \times E \rightarrow U$ é r -linear alternada, pois no mínimo um deles poderá ser escrito como uma combinação linear dos outros restantes, isto é $\xi_1 = \sum_k A^k \xi_k$.

Assim temos

$$\begin{aligned}
 f(\xi_1, \dots, \xi_m, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) &= f(\xi_1, \dots, \sum_k A^k \xi_k, \dots, \xi_r) \\
 &= \sum_k A^k f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = 0 \quad . \quad (1.2.14)
 \end{aligned}$$

Se $f : E \times E \times \dots \times E \longrightarrow U$ é uma aplicação r -linear, as seguintes condições são válidas:

i) Existe uma base ordenada $\Gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_m)$ em E tal que os elementos $f_j(\gamma_{j_1}, \dots, \gamma_{j_r})$ com $1 \leq j_1 \leq \dots \leq j_r \leq m$ formam uma base de U .

ii) A condição anterior será válida para todas as bases do espaço vetorial E .

iii) A aplicação $f : E \times E \times \dots \times E$ gera U e $\dim U = \binom{m}{r}$.

f é um produto exterior em E , se pelo menos uma das condições acima é satisfeita. Denotamos este produto exterior por

$$f(\xi_1, \dots, \xi_r) = \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_j \wedge \dots \wedge \xi_k \wedge \dots \wedge \xi_r \quad . \quad (1.2.15)$$

O espaço U é geralmente escrito como uma potência exterior r -ésima de espaços vetoriais E e será representado aqui por

$$U = \Lambda^r E \quad . \quad (1.2.16)$$

Como não foi necessário fazer qualquer consideração sobre o espaço vetorial E , podemos definir um produto exterior em qualquer espaço vetorial.

O fato de que $\binom{m}{m-1} = m$ sugere a existência de um produto exterior de ordem $m-1$, $g : \mathbb{R}^m \times \dots \times \mathbb{R}^m \longrightarrow \mathbb{R}^m$. Ele existe, de fato, como uma generalização do produto vetorial usual $g' : \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R}^3$. Quando $r \neq m-1$ temos $\binom{m}{r} \neq m$, de modo que o produto exterior $\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r$ em \mathbb{R}^m deve ser procurado fora do espaço \mathbb{R}^m . Daí surge o nome exterior.

Dentro ainda deste espírito, podemos definir o produto entre um r -vetor e um s -vetor sobre E . O resultado será um $(r+s)$ -vetor sobre E , definindo a seguinte aplicação bilinear:

$$f : (\Lambda^r E) \times (\Lambda^s E) \longrightarrow \Lambda^{(r+s)} E \quad . \quad (1.2.17)$$

Pode-se mostrar facilmente que se considerarmos a aplicação $(r+s)$ -linear $\Lambda : E \times \dots \times E \longrightarrow \Lambda^{(r+s)} E$, existe somente uma aplicação bilinear, como na equação acima, tal que

$$\begin{aligned} f(\xi_1, \xi_2) &= \xi_1 \wedge \xi_2 \\ &= f(\alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r, \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_s) \\ &= \alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r \wedge \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_s \end{aligned} \quad (1.2.18)$$

para quaisquer ξ_1 e ξ_2 satisfazendo as condições

$$\xi_1 = \alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r \quad \text{onde } \alpha_i \in (\Lambda^r E)$$

e

$$\xi_2 = \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_s \quad \text{onde } \beta_i \in (\Lambda^s E)$$

Devemos ressaltar que este produto só será alternado quando os números r, s forem ímpares.

Os resultados acima permitem mostrar as seguintes relações:

$$\text{i) } \xi_1 \wedge (\xi_j \wedge \xi_k) = (\xi_1 \wedge \xi_j) \wedge \xi_k \quad (1.2.19)$$

para quaisquer $\xi_1 \in (\Lambda^r E), \xi_j \in (\Lambda^s E), \xi_k \in (\Lambda^t E)$

$$\text{ii) } \text{Se } \xi_1 \in (\Lambda^r E) \text{ e } \xi_j \in (\Lambda^s E) \text{ então } \xi_1 \wedge \xi_j = (-1)^{rs} \xi_j \wedge \xi_1$$

$$\text{iii) } (\xi_1 + \xi'_1) \wedge \xi_j = \xi_1 \wedge \xi_j + \xi'_1 \wedge \xi_j$$

para quaisquer $\xi_1, \xi'_1 \in (\Lambda^r E), \xi_j \in (\Lambda^s E)$

$$\text{iv) } (a\xi_1) \wedge \xi_j = \xi_1 \wedge (a\xi_j) = a \xi_1 \wedge \xi_j$$

para todos $a \in \mathbf{R}, \xi_1 \in (\Lambda^r E), \xi_j \in (\Lambda^s E)$.

O caso mais geral de um produto exterior de espaços vetoriais seria considerar a soma direta dos espaços $\Lambda^s E$, isto é,

$$\Lambda E = \mathbf{R} \oplus E \oplus \Lambda^2 E \oplus \dots \oplus \Lambda^n E \quad (1.2.20)$$

onde podemos definir o seguinte produto exterior, em ΛE , devido a uma aplicação bilinear $\Lambda E \times \Lambda E \longrightarrow \Lambda E$:

$$\begin{aligned} \alpha \wedge \beta &= \alpha_0 \wedge \beta_0 + (\alpha_0 \wedge \beta_1 + \alpha_1 \wedge \beta_0) \\ &+ (\alpha_0 \wedge \beta_2 + \alpha_1 \wedge \beta_1 + \alpha_2 \wedge \beta_0) + \dots \end{aligned} \quad (1.2.21)$$

onde $\alpha = \sum \alpha_k$, $\beta = \sum \beta_k$ e $\alpha_k, \beta_k \in \Lambda^k E$.

Esta multiplicação, juntamente com as relações (1.2.19), tornam ΛE uma álgebra associativa com elemento unidade $1 \in \Lambda^0 E = \mathbb{R}$. Ela é graduada e anti-comutativa pois é definida como uma soma direta de componentes homogêneas $(\Lambda^r E) \cdot (\Lambda^s E) \subset \Lambda^{(r+s)} E$. Esta álgebra é denominada, comumente, álgebra de Grassmann (2-5) sobre o espaço vetorial E .

1.3- Produto Interno de r-Vetores

A definição de um produto interno generalizado em cada espaço $\Lambda^r E$ é possível desde que o espaço vetorial E seja munido de um produto interno simples entre dois vetores. Este produto é indicado aqui pelo símbolo $\langle \alpha \cdot \beta \rangle$. É necessário que a forma bilinear $\langle \alpha \cdot \beta \rangle$ seja simétrica e tenha sempre norma positiva, para quaisquer α e $\beta \in E$. Denotamos o produto interno generalizado da seguinte forma

$$h(\alpha_1, \dots, \alpha_r, \beta_1, \dots, \beta_r) = \det(\langle \alpha \cdot \beta \rangle) \quad . \quad (1.3.1)$$

Pode-se mostrar facilmente que h é alternada nos α e nos β separadamente, pois o determinante de uma matriz é uma função multilinear alternada das linhas e colunas dessa matriz. Assim, h induz uma forma bilinear $\langle \cdot \rangle : (\Lambda^r E) \times (\Lambda^r E) \longrightarrow \mathbb{R}$ caracterizada por

$$\langle \alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r \cdot \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_r \rangle = \det(\langle \alpha \cdot \beta \rangle)$$

$$= \begin{vmatrix} \langle \alpha_1 \cdot \beta^1 \rangle & \langle \alpha_1 \cdot \beta^2 \rangle & \dots & \langle \alpha_1 \cdot \beta^r \rangle \\ \langle \alpha_2 \cdot \beta^1 \rangle & \langle \alpha_2 \cdot \beta^2 \rangle & \dots & \langle \alpha_2 \cdot \beta^r \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle \alpha_r \cdot \beta^1 \rangle & \langle \alpha_r \cdot \beta^2 \rangle & \dots & \langle \alpha_r \cdot \beta^r \rangle \end{vmatrix}, \quad (1.3.2)$$

para quaisquer $\alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r, \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_r \in \Lambda^r E$. Esta forma é simétrica e tem norma positiva. Este determinante é denominado Grammiano dos vetores α_i . Para o caso particular, $r = 2$, o determinante acima satisfaz a relação

$$h(\alpha, \beta)^2 \leq h(\alpha, \alpha) h(\beta, \beta) \quad . \quad (1.3.3)$$

É importante ressaltar que o comprimento $C(\alpha)$, de um r -vetor decomponível, pode ser interpretado como o volume de um paralelepípedo em \mathbb{R}^r . Como exemplo tomemos $r = 3$ (ortogonal) e $V = \alpha_1 \wedge \alpha_2 \wedge \alpha_3$, assim,

$$h(V, V) = h(\alpha_1 \wedge \alpha_2 \wedge \alpha_3, \alpha_1 \wedge \alpha_2 \wedge \alpha_3)$$

$$= \begin{vmatrix} \langle \alpha_1 \cdot \alpha^1 \rangle & \langle \alpha_1 \cdot \alpha^2 \rangle & \langle \alpha_1 \cdot \alpha^3 \rangle \\ \langle \alpha_2 \cdot \alpha^1 \rangle & \langle \alpha_2 \cdot \alpha^2 \rangle & \langle \alpha_2 \cdot \alpha^3 \rangle \\ \langle \alpha_3 \cdot \alpha^1 \rangle & \langle \alpha_3 \cdot \alpha^2 \rangle & \langle \alpha_3 \cdot \alpha^3 \rangle \end{vmatrix} . \quad (1.3.4)$$

Como $\langle \alpha_i \cdot \alpha^j \rangle = 0$, para $i \neq j$, devido à ortogonalidade de α e $\langle \alpha_i \cdot \alpha^i \rangle = a_i^2 \in \mathbb{R}$, temos que

$$h(V, V) = \begin{vmatrix} \langle \alpha_1 \cdot \alpha^1 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \alpha_2 \cdot \alpha^2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle \alpha_3 \cdot \alpha^3 \rangle \end{vmatrix} \\ = \langle \alpha_1 \cdot \alpha^1 \rangle \langle \alpha_2 \cdot \alpha^2 \rangle \langle \alpha_3 \cdot \alpha^3 \rangle . \quad (1.3.5)$$

Assim, o comprimento de C será

$$C(\alpha) = h^{1/2} = a_1 a_2 a_3 , \quad (1.3.6)$$

que é igual ao volume de um paralelepípedo com lados a_1 , a_2 e a_3 .

1.4- Álgebra de Grassmann Generalizada - qG

Normalmente a álgebra de Grassmann é utilizada para tratar sistemas com variáveis anticomutantes. Caberia aqui a seguinte pergunta: "Seria possível desenvolver uma álgebra de Grassmann para variáveis comutantes?". A resposta a esta pergunta é sim, basta para isso introduzir o conceito de assinatura. Neste caso, tomemos os elementos geradores ξ_k satisfazendo as seguintes relações de comutação:

$$\{\xi_j, \xi_k\}_{-g_{jk}} = \xi_j \wedge \xi_k - g_{jk} \xi_k \wedge \xi_j = 0 \quad (1.4.1)$$

onde $g_{kk} = -$ para todo k e $g_{jk} = g_{kj} = +$ ou $-$ para $j \neq k$, é denominada de "assinatura". Em particular, quando $g_{jk} = -$ para todo j, k os ξ_k são chamados de geradores ou números de Grassmann. Assim, uma álgebra formada por esta espécie de números é chamada de álgebra de Grassmann generalizada - qG , a qual torna-se então de suma importância para a Física, pois pode-se tratar sistemas fermiônicos e bosônicos dentro de uma única estrutura algébrica. Isto quer dizer que quando todos os $g_{jk} = +$, temos os geradores ξ_k correspondendo aos operadores bosônicos a_k obedecendo $\{\xi_j, \xi^k\}_- = \delta_{jk}$; e quando todos ξ_k correspondem aos operadores fermiônicos a_k eles deverão obedecer à regra de comutação anômala $\{\xi_j, \xi^k\}_+ = \delta_{jk}$.



Evidentemente, uma das mais importantes propriedades dos números qG consiste na relação entre os ξ_k geradores especificados pelas diferentes signaturas g_{jk} . Teorias desenvolvidas em diferentes signaturas são ditas teorias sobre uma álgebra *Para-Grassmann*, como por exemplo a *Paraquantização* e a *Paraestatística*.

Em nosso caso particular, tratamos nos próximos capítulos de desenvolver uma formulação alternativa, para estudos de sistemas eletrônicos (fermiônicos), baseada numa álgebra de Grassmann generalizada com signatura $g_{jk} = -$.

CAPITULO 2

**ESPAÇOS ANTICOMUTANTES: UMA FORMULAÇÃO ALTERNATIVA PARA A
DESCRIÇÃO DA ANTISSIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA**

2.1- Introdução

Apresentamos neste capítulo uma formulação alternativa para a descrição da antissimetria da função de onda e do princípio de Pauli. Mostramos que a formulação convencional, usando determinantes de Slater, torna-se um caso particular da formulação proposta acima. Para isso, definimos os vetores de estado a partir dos geradores do espaço multilinear alternado G , o qual é introduzido como uma aplicação N -linear alternada dos espaços de Hilbert $H : \Lambda : H \times \dots \times H \longrightarrow G$. Introduzimos também uma interpretação diferente para os operadores convencionais de criação e aniquilação a_{μ}^{\dagger} e a_{μ} . Mostramos que os elementos ξ^{μ} e ξ_{μ} (os quais são equivalentes a a_{μ} e a_{μ}^{\dagger} respectivamente) podem ser vistos como o produto dos elementos geradores do espaço multilinear alternado G .

Como é bem conhecido, a antissimetria da função de onda ψ e o princípio de Pauli foram formulados definindo a função ψ como uma combinação linear de determinantes de Slater (6). O formalismo de segunda quantização (7) descreve as propriedades acima mencionadas numa forma elegante, através de operadores

anticomutantes. Uma terceira formulação seria usar as propriedades de um espaço de variáveis anticomutantes G . A álgebra dos elementos geradores em G , denominada álgebra de Grassmann, foi usada por Berezin e Marinov (8,9) para explorar uma aplicação do método de geradores funcionais na teoria de segunda quantização. Schwinger (10), Matthews e Salam (11) usaram os números anticomutantes nos estudos de sistemas fermiônicos. Desde então, devido à operacionalidade da álgebra de Grassmann para descrever sistemas de férmions e supersimetria, muitos autores têm trabalhado neste assunto (8-15). Objetivando contribuir nesse sentido, apresentamos nas próximas seções uma formulação para a química quântica baseada nesta álgebra (16).

2.2- Orbital de Spin no Espaço de Hilbert-Grassmann

Nesta seção, definimos os orbitais de spin como o produto dos elementos geradores do espaço G . Mostramos que esta definição é uma generalização da definição dos orbitais de spin como uma combinação linear de determinantes de Slater. Para esse propósito usamos o espaço vetorial E , mencionado no cap. 1, equivalente ao espaço de Hilbert H . Assim, uma aplicação N -linear alternada no espaço H , será :

$$\Lambda : H \times H \times \dots \times H \longrightarrow G \quad . \quad (2.2.1)$$

Denominamos aqui G , espaço de *Hilbert-Grassmann*.

Agora supomos que para um conjunto de orbitais de spin (mono eletrônicos) $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r \in H \approx E$; alguns estão ocupados e outros vacantes. Então definimos os seguintes vetores de estado:

i) *Vácuo* : Quando todos os orbitais estão vacantes, representado aqui por $| \rangle$

$$| \rangle = 0 = 0_1 \wedge 0_2 \wedge \dots \wedge 0_n \quad (2.2.2)$$

0_μ é o elemento nulo pertencente a H ou a um orbital de spin com zero elétrons.

ii) *Mono-eletrônico* : quando um orbital de spin $|\mu \rangle$ está ocupado e todos os outros estão vacantes.

$$|\mu \rangle = \xi_\mu(1) \quad (2.2.3)$$

iii) *Bi-eletrônico* : quando dois orbitais de spin ξ_ν, ξ_μ têm um elétron cada e os outros estão vacantes.

$$\begin{aligned} |\nu\mu \rangle &= \xi_\nu \wedge \xi_\mu \\ &= - \xi_\mu \wedge \xi_\nu \\ &= - |\mu\nu \rangle \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Estes casos são suficientes para se ter uma visão geral do espectro da definição de um orbital de spin no espaço de *Hilbert Grassmann*. Assim, podemos generalizar facilmente o vetor de estado para um sistema de N-elétrons pela expressão

$$|1\ 2\dots N\rangle \hat{=} \xi_1 \wedge \xi_2 \wedge \dots \wedge \xi_N \quad (2.2.5)$$

Das propriedades de uma aplicação multilinear alternada (veja cap. 1), podemos mostrar facilmente que o vetor de estado acima definido satisfaz o princípio de Pauli, isto é:

$$\begin{aligned} |1\dots\nu\dots\mu\dots N\rangle &= \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\nu \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_N \\ &= - \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_\nu \wedge \dots \wedge \xi_N \\ &= - |1\dots\mu\dots\nu\dots N\rangle \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

e

$$\begin{aligned} |1\dots\nu\dots\mu\dots N\rangle &= \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\nu \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_N \\ &= 0 \end{aligned} \quad , \quad (2.2.7)$$

sempre que $\xi_\nu = \xi_\mu$ para qualquer $\mu \neq \nu$. $\xi_\nu \wedge \xi_\mu$ é um produto tensorial.

Como foi mostrado, as aplicações multilineares alternadas podem ser interpretadas como generalizações de determinantes (veja cap. 1). Assim, usando uma base conveniente $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_N$, obtemos facilmente que a nossa aplicação N-linear alternada

sobre o espaço de Hilbert H , pode ser expressa por uma soma de determinantes na nova base $\{ \gamma \}$, isto é,

$$|1\dots N \rangle = \beta \sum_J \det(\alpha^J) |J \rangle \quad , \quad (2.2.8)$$

onde as α^J são sub-matrizes $N \times N$ da matriz (α_ν^μ) definidas pelas componentes dos vetores no espaço de Hilbert. $|J \rangle = \gamma_1 \wedge \gamma_2 \wedge \dots \wedge \gamma_N$, e $\beta \in \mathbb{R}$. Como exemplos ilustrativos apresentamos a seguir duas aplicações da formulação proposta acima:

a) Sejam H o espaço de Hilbert, r o número de partículas (elétrons) do sistema e m a dimensão de H usada para definir o sistema molecular. No sentido elucidativo, tomemos um subespaço de Hilbert de dimensão $m = 3$, para descrever um sistema de duas partículas ($r = 2$). Neste caso $\Lambda : H \times H \longrightarrow \Lambda^2 H$ e existem três vetores $|J \rangle$ diferentes, pois

$$\binom{m}{r} = \frac{3!}{2!(3-2)!} = 3 \quad ; \quad (2.2.9)$$

a matriz $\alpha = (\alpha_\nu^\mu)$, de dimensão 2×3 , é dada por

$$\alpha = (\alpha_\nu^\mu) = \begin{pmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 & \alpha_2^3 \end{pmatrix} \quad (2.2.10)$$

- a base unitária tem $m = 3$ elementos $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3) \in H$
- existem dois geradores (ξ_1, ξ_2) , isto é, $r = 2$

- as sub-matrizes α^J são iguais a:

$$\begin{aligned}
 (\alpha^1) &= \begin{pmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 \end{pmatrix} , & (\alpha^2) &= \begin{pmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^3 \end{pmatrix} , \\
 (\alpha^3) &= \begin{pmatrix} \alpha_1^2 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^2 & \alpha_2^3 \end{pmatrix} \qquad \qquad \qquad (2.2.11)
 \end{aligned}$$

- os vetores $|J\rangle \in G$ são

$$\begin{aligned}
 |J_1\rangle &= \gamma_1 \wedge \gamma_2 , & |J_2\rangle &= \gamma_1 \wedge \gamma_3 , & |J_3\rangle &= \gamma_2 \wedge \gamma_3 \\
 J_1 &\longrightarrow \{1,2\} , & J_2 &\longrightarrow \{1,3\} , & J_3 &\longrightarrow \{2,3\} .
 \end{aligned} \qquad \qquad \qquad (2.2.12)$$

Assim, a função de estado $|1\ 2\rangle$ é igual à soma de produtos entre os determinantes $\det(\alpha^J)$ e os vetores $|J\rangle$, como na equação (2.2.8)

$$\begin{aligned}
 |1\ 2\rangle &= \alpha^1 |J_1\rangle + \alpha^2 |J_2\rangle + \alpha^3 |J_3\rangle \\
 &= \alpha^1 \gamma_1 \wedge \gamma_2 + \alpha^2 \gamma_1 \wedge \gamma_3 + \alpha^3 \gamma_2 \wedge \gamma_3 \\
 &= \begin{vmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 \end{vmatrix} (\gamma_1 \wedge \gamma_2) + \begin{vmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^3 \end{vmatrix} (\gamma_1 \wedge \gamma_3) \\
 &\quad + \begin{vmatrix} \alpha_1^2 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^2 & \alpha_2^3 \end{vmatrix} (\gamma_2 \wedge \gamma_3) , \qquad \qquad \qquad (2.2.13)
 \end{aligned}$$

o que seria equivalente à descrição em termos de uma interação de configurações (CI), neste formalismo.

b) Como segundo exemplo (caso particular do anterior), determinamos o vetor de estado para um sistema de dois elétrons descrito num espaço de dimensão 2.

$$|1\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \xi_1 \wedge \xi_2 \quad , \quad (2.2.14)$$

onde

$$\xi_\mu = \sum_\nu \psi_\mu^\nu \gamma_\nu \quad ; \quad (2.2.15)$$

então,

$$|1\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_\nu \psi_1^\nu \gamma_\nu \wedge \sum_\mu \psi_2^\mu \gamma_\mu \quad (2.2.16)$$

$$|1\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^1 \gamma_1 + \psi_1^2 \gamma_2) \wedge (\psi_2^1 \gamma_1 + \psi_2^2 \gamma_2)$$

$$|1\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^1 \psi_2^1 \gamma_1 \wedge \gamma_1 + \psi_1^1 \psi_2^2 \gamma_1 \wedge \gamma_2 + \psi_1^2 \psi_2^1 \gamma_2 \wedge \gamma_1 + \psi_1^2 \psi_2^2 \gamma_2 \wedge \gamma_2)$$

Sendo $\gamma_\mu \wedge \gamma_\mu = 0$, temos que o primeiro e o último termo são nulos; já o segundo e o terceiro estão relacionados por $\gamma_\nu \wedge \gamma_\mu = -\gamma_\mu \wedge \gamma_\nu$, $\mu \neq \nu$. Então,

$$|1\ 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^1 \psi_2^2 - \psi_1^2 \psi_2^1) \gamma_1 \wedge \gamma_2 \quad , \quad (2.2.17)$$

onde o termo entre parênteses é o determinante de Slater de um sistema contendo dois elétrons.

2.3- Elementos de Criação e Aniquilação

Nesta seção, definimos os elementos de aniquilação e criação ξ^μ e ξ_μ num espaço de variáveis anticomutantes, e mostramos que esses elementos satisfazem as mesmas propriedades dos operadores de aniquilação e criação convencionais a_μ e a_μ^\dagger .

2.3.1- Elemento de Aniquilação ξ^μ

Aqui (como no caso convencional) um elemento aniquilador ξ^μ remove ou aniquila um elétron no μ -ésimo orbital, desde que o orbital μ contenha inicialmente um elétron. Assim, em analogia à formulação de segunda quantização

$$a_\nu \psi_{\nu\mu\tau} \hat{=} \psi_{\mu\tau} \quad (2.3.1)$$

temos

$$\xi^\nu | \nu\mu\tau \rangle = \xi^\nu \wedge \xi_\nu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\tau \quad (2.3.2)$$

ou a equivalência

$$a_{\mu} \xrightarrow{\text{equiv.}} \xi^{\mu} \quad \text{and} \quad a_{\mu}^{\dagger} \xrightarrow{\text{equiv.}} \xi_{\mu} \quad (2.3.3)$$

O elemento aniquilador está definido no espaço dual G^{\dagger} .

Como consequência da própria definição dos geradores de um espaço multilinear alternado, tem-se

$$\begin{aligned} \xi^{\nu} |\mu\nu\tau\rangle &= \xi^{\nu} \wedge \xi_{\mu} \wedge \xi_{\nu} \wedge \xi_{\tau} \\ &= - \xi^{\nu} \wedge \xi_{\nu} \wedge \xi_{\mu} \wedge \xi_{\tau} \\ &= - \xi_{\mu} \wedge \xi_{\tau} \\ &= - |\mu\tau\rangle \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Definimos como zero a aniquilação de uma vacância

$$\xi^{\mu} |\nu\omega\tau\rangle = | \rangle \quad (2.3.5)$$

Daí tem-se

$$\xi^{\mu} | \rangle = \xi^{\mu} \wedge \xi^{\mu} |\nu\omega\tau\rangle = 0 \quad (2.3.6)$$

Isto é facilmente generalizado para duas ou mais operações de aniquilação sucessivas. Então,

$$\begin{aligned} \xi^{\mu} \wedge \xi^{\nu} |\nu\mu\tau\rangle &= \xi^{\mu} \wedge \xi^{\nu} \wedge \xi_{\nu} \wedge \xi_{\mu} \wedge \xi_{\tau} \\ &= \xi_{\tau} \\ &= |\tau\rangle \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

$$\xi^\nu \wedge \xi^\mu |\nu\mu\tau\rangle = - |\tau\rangle \quad (2.3.8)$$

Como era de se esperar, os elementos aniquiladores ξ^μ satisfazem as mesmas propriedades de anticomutação que os operadores a_μ . Das equações (2.3.7) e (2.3.8), temos

$$\begin{aligned} \xi^\nu \wedge \xi^\mu + \xi^\mu \wedge \xi^\nu &= \{\xi^\nu, \xi^\mu\} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Uma consequência imediata é que o produto entre dois elementos idênticos deve ser igual a zero,

$$\begin{aligned} \xi^\mu \wedge \xi^\mu &= (\xi^\mu)^2 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

O que significa que um elétron, no k -ésimo orbital, só poderá ser aniquilado uma vez, pois o segundo elemento aniquilador ξ^μ encontrará uma vacância; isto é meramente o Princípio de Pauli.

2.3.2- Elemento de Criação ξ_μ

Tendo definido um elemento aniquilador introduzimos o elemento criador ξ_μ , o qual cria uma partícula no μ -ésimo orbital de spin que contém inicialmente uma vacância. O elemento de

criação ξ_μ será o dual do elemento de aniquilação ξ^μ da equação (2.3.5), i.e.,

$$\xi_\mu | \nu \omega \tau \rangle = | \mu \nu \omega \tau \rangle \quad , \quad (2.3.11)$$

com as propriedades

$$\begin{aligned} \xi_\mu | \rangle &= \xi_\mu \\ &= | \mu \rangle \quad ; \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

$$\begin{aligned} \xi_\mu | \nu \rangle &= \xi_\mu \wedge \xi_\nu \\ &= | \mu \nu \rangle \quad . \end{aligned} \quad (2.3.12a)$$

Contudo, devido ao princípio de Pauli, assim como às propriedades de um produto exterior, a criação de uma partícula com as mesmas características de uma outra já existente seria impossível, tornando assim o produto nulo, i.e.,

$$\begin{aligned} \xi_\mu | \mu \tau \rangle &= \xi_\mu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\tau \\ &= 0 \quad . \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Podemos definir também um produto misto de ξ_μ e ξ^μ . Por exemplo,

$$\xi_\mu \wedge \xi^\nu | \nu \rangle = | \mu \rangle \quad (2.3.14)$$

$$\begin{aligned}
 \xi^\mu \wedge \xi_\nu | \mu \rangle &= \xi^\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi_\mu \\
 &= - \xi^\mu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\nu \\
 &= - | \nu \rangle \quad . \quad (2.3.15)
 \end{aligned}$$

As operações acima levam-nos à seguinte regra de anticomutação:

$$\begin{aligned}
 \xi_\mu \wedge \xi^\nu + \xi^\nu \wedge \xi_\mu &= \{ \xi_\mu, \xi^\nu \} \\
 &= 0 \quad \text{se } \mu \neq \nu \quad . \quad (2.3.16)
 \end{aligned}$$

No caso em que $\mu = \nu$, seria equivalente a criar uma partícula no estado μ e em seguida destruí-la,

$$\begin{aligned}
 \xi_\nu \wedge \xi^\nu | \rangle &= 0 \quad ; \\
 \xi^\nu \wedge \xi_\nu | \rangle &= \xi^\nu | \nu \rangle \\
 &= | \rangle \quad (2.3.17)
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \xi^\nu \wedge \xi_\nu | \nu \rangle &= 0 \quad ; \\
 \xi_\nu \wedge \xi^\nu | \nu \rangle &= | \nu \rangle \quad , \quad (2.3.18)
 \end{aligned}$$

de onde tiramos esta outra relação de anticomutação

$$\begin{aligned}\xi^\mu \wedge \xi_\nu + \xi_\nu \wedge \xi^\mu &= \{\xi^\mu, \xi_\nu\} \\ &= \delta_{\mu\nu}\end{aligned}\quad (2.3.19)$$

O adjunto da equação (2.3.11) é definido por

$$\langle \mu\omega\tau | \xi^\nu = \langle \nu\mu\omega\tau | \quad (2.3.20)$$

No caso fermiônico, podemos introduzir o operador número N_μ pelo produto de ξ_μ por ξ^μ

$$N_\mu = \xi_\mu \wedge \xi^\mu, \quad (2.3.21)$$

o qual satisfaz a seguinte relação de idempotência:

$$\begin{aligned}N_\mu^2 &= \xi_\mu \wedge \xi^\mu \wedge \xi_\mu \wedge \xi^\mu \\ &= \xi_\mu \wedge (1 - \xi_\mu \wedge \xi^\mu) \wedge \xi^\mu \\ &= \xi_\mu \wedge \xi^\mu\end{aligned}\quad (2.3.22)$$

ou

$$N_\mu^2 = N_\mu \quad (2.3.23)$$

A equação acima estabelece que N_μ é um projetor. Pode-se mostrar facilmente que N_μ obedece à seguinte regra de comutação

$$\{N^\mu, N_\nu\} = 0 \quad (2.3.24)$$

e tem os autovalores 0 ou 1, estando assim de acordo com o Princípio de Pauli.

2.4- Aplicação: Energia Eletrônica de Hartree-Fock no Estado Fundamental

Como aplicação, calculamos a energia Hartree-Fock (no estado fundamental) para um sistema com N elétrons

$$| 1 \dots N \rangle = \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_N \quad . \quad (2.4.1)$$

Definimos a contribuição mono-eletrônica para energia em função dos elementos criadores e aniquiladores por

$$h = \sum_{\nu\mu} h_{\nu\mu} \xi_\nu \wedge \xi^\mu \quad (2.4.2)$$

$$h_{\nu\mu} = \int \psi_\nu^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_s (Z_s / r_s) \right) \psi_\mu \, d\tau \quad , \quad (2.4.3)$$

onde $(\frac{1}{2} \nabla^2)$ é o operador energia cinética, Z_s é o número atômico do núcleo s , r_s é a distância do elétron ao núcleo e s está somado sobre os núcleos dos átomos na molécula. Assim temos que

$$\begin{aligned} \langle 1 \dots N | h | 1 \dots N \rangle &= \sum_{\nu} \sum_{\mu} h_{\nu\mu} \langle 1 \dots N | \xi_\nu \wedge \xi^\mu | 1 \dots N \rangle \\ &= \sum_{\nu} \sum_{\mu} h_{\nu\mu} \langle 1 \dots N | \delta_{\nu\mu} - \xi^\mu \wedge \xi_\nu | 1 \dots N \rangle \quad , \quad (2.4.4) \end{aligned}$$

onde temos usado a equação (2.3.19) para mover ξ_ν para o lado direito

$$\begin{aligned} \langle 1\dots N | h | 1\dots N \rangle &= \sum_{\nu \mu} h_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} \langle 1\dots N | 1\dots N \rangle - \\ &- \langle 1\dots N | \xi^\mu \wedge \xi_\nu | 1\dots N \rangle) \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

Podemos observar que $\langle 1\dots N | 1\dots N \rangle = 1$ e o segundo termo é igual a zero, pois

$$\begin{aligned} \xi_\mu | 1\dots N \rangle &= \xi_\mu \wedge \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_N \\ &= 0 \end{aligned} \quad ; \quad (2.4.6)$$

então

$$\begin{aligned} \langle 1\dots N | h | 1\dots N \rangle &= \sum_{\nu \mu} h_{\nu\mu} \delta_{\nu\mu} \\ &= \sum_{\nu} h_{\nu} \end{aligned} \quad , \quad (2.4.7)$$

onde h_ν é o valor esperado para o hamiltoniano do "core" (caroço) na equação (2.3.10). Para o termo devido à correlação entre pares de elétrons temos que

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \nu \omega \tau} g_{\mu\nu\omega\tau} \xi_\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\tau \wedge \xi^\omega \quad (2.4.8)$$

$$g_{\mu\nu\omega\tau} = \int \psi_{\mu}^* \psi_{\nu}^* (1/r_{12}) \psi_{\omega} \psi_{\tau} dr_1 dr_2 \quad . \quad (2.4.9)$$

Assim, a contribuição para a energia do sistema devido a repulsão Coulombiana entre elétrons vem dada por

$$\langle 1\dots N | \mathbf{g} | 1\dots N \rangle = \sum_{\mu \nu \omega \tau} g_{\mu\nu\omega\tau} \langle 1\dots N | \xi_{\mu}^{\wedge} \xi_{\nu}^{\wedge} \xi_{\tau}^{\wedge} \xi_{\omega}^{\wedge} | 1\dots N \rangle \quad . \quad (2.4.10)$$

Usando os mesmos argumentos que para o caso de um elétron temos

$$\begin{aligned} \langle 1\dots N | \xi_{\mu}^{\wedge} \xi_{\nu}^{\wedge} \xi_{\tau}^{\wedge} \xi_{\omega}^{\wedge} | 1\dots N \rangle &= \delta_{\nu\tau} \langle 1\dots N | \xi_{\mu}^{\wedge} \xi_{\omega}^{\wedge} | 1\dots N \rangle \\ &\quad - \langle 1\dots N | \xi_{\mu}^{\wedge} \xi_{\tau}^{\wedge} \xi_{\nu}^{\wedge} \xi_{\omega}^{\wedge} | 1\dots N \rangle \\ &= \delta_{\nu\tau} \delta_{\mu\omega} \langle 1\dots N | 1\dots N \rangle - \delta_{\nu\omega} \langle 1\dots N | \xi_{\mu}^{\wedge} \xi_{\tau}^{\wedge} | 1\dots N \rangle \\ &= \delta_{\nu\tau} \delta_{\mu\omega} - \delta_{\nu\omega} \delta_{\mu\tau} \quad . \quad (2.4.11) \end{aligned}$$

No primeiro termo $\nu = \tau$, $\mu = \omega$ e no segundo $\nu = \omega$, $\mu = \tau$, assim

$$\langle 1\dots N | \mathbf{g} | 1\dots N \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (g_{\mu\nu} - g_{\nu\mu}) \quad . \quad (2.4.12)$$

Para camadas fechadas, integrando sobre todas variáveis de spin em h_{μ} , $g_{\mu\nu}$ e $g_{\nu\mu}$ obtemos os termos H_{μ} , $J_{\mu\nu}$, $K_{\mu\nu}$

$$\langle 1\dots N | h | 1\dots N \rangle = 2 \sum_{\mu} H_{\mu} \quad (2.4.13)$$

e

$$\langle 1\dots N | g | 1\dots N \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad , \quad (2.4.14)$$

onde $J_{\mu\nu}$ e $K_{\mu\nu}$ são as integrais de Coulomb e os termos de troca respectivamente. A energia eletrônica total para camada fechada é dada por

$$\langle 1\dots N | h+g | 1\dots N \rangle = 2 \sum_{\mu} H_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad , \quad (2.4.15)$$

que é a bem conhecida expressão para a energia total de Hartree-Fock para a aproximação de camada fechada no estado fundamental.

2.5- Funcional da Densidade de Ordem-N

Introduzimos nesta seção (16) o funcional da densidade de ordem N (17) a partir do produto interno entre os elementos $\xi_{\mu} \in H$ e $\xi^{\nu} \in H^{\dagger}$. Mostramos, como caso particular desta formulação para $N = 2$, que pode-se obter uma relação entre o índice de ligação I_{ab} para os átomos a e b e uma correlação entre as flutuações das cargas de a e b. Pitanga e Giambiagi's (18) encontraram recentemente uma expressão análoga, usando propriedades do

potencial termodinâmico G .

Do requerimento de antissimetria de um sistema de partículas resultaram simplificações do formalismo da matriz densidade, como vemos a seguir. Definindo o orbital de spin u a partir dos geradores de um espaço multilinear alternado e usando suas propriedades antissimétricas, procuramos reinterpretar o conceito de funcional da densidade de ordem N . Tomemos para isso o espaço vetorial de Hilbert H , munido de um produto interno. Consideramos a forma $2N$ -linear $\Gamma : H \times H \times \dots \times H \longrightarrow \mathbb{R}$ definida, na aproximação Hartree-Fock, por

$$\begin{aligned} \Gamma(\xi_1, \dots, \xi_N; \xi^1, \dots, \xi^N) &= \langle (\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_N) \cdot (\xi^1 \wedge \dots \wedge \xi^N) \rangle \\ &= \det(\langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle) \\ &= \det(D_N) \\ &= \mathbf{d} \begin{matrix} 12\dots N \\ 12\dots N \end{matrix} \quad . \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

Para orbitais de spin ξ_μ mono eletrônicos, a matriz D_N (17) é representada por

$$D_N = \begin{pmatrix} \langle \xi_1 \cdot \xi^1 \rangle & \langle \xi_1 \cdot \xi^2 \rangle & \dots & \langle \xi_1 \cdot \xi^N \rangle \\ \langle \xi_2 \cdot \xi^1 \rangle & \langle \xi_2 \cdot \xi^2 \rangle & \dots & \langle \xi_2 \cdot \xi^N \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle \xi_N \cdot \xi^1 \rangle & \langle \xi_N \cdot \xi^2 \rangle & \dots & \langle \xi_N \cdot \xi^N \rangle \end{pmatrix} , \quad (2.5.2)$$

sendo $\langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle$ um produto interno (veja cap. 1). Assim, definimos a matriz densidade de primeira ordem $\Gamma(\mu|\nu)$, a qual contém a contribuição da parte de spin pela expressão

$$\begin{aligned} \Gamma(\mu|\nu) &= \langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle \\ &= \rho(\mu|\nu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} \\ &= \Gamma_\mu^\nu \quad , \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

onde σ_μ é a contribuição spinorial referente ao orbital μ e $\rho(\mu|\nu)$ é

$$\rho(\mu|\nu) = \sum_1 x_{i\mu} x^{i\nu} \quad ; \quad (2.5.4)$$

$x_{i\mu}$ e $x^{i\nu}$ são respectivamente os coeficientes covariantes e contravariantes da expansão LCAO. Como foi mostrado no capítulo 1, $\Gamma(\xi_1, \dots, \xi_N; \xi^1, \dots, \xi^N)$ é uma forma multilinear alternada nas linhas e nas colunas da matriz D_N . Isto quer dizer que Γ é alternada nos ξ_μ e ξ^ν separadamente, como mostra a relação abaixo

$$\begin{aligned} \mathbf{d} \begin{matrix} 1 \dots \mu \dots \nu \dots N \\ 1 \dots \tau \dots \eta \dots N \end{matrix} &= - \mathbf{d} \begin{matrix} 1 \dots \nu \dots \mu \dots N \\ 1 \dots \tau \dots \eta \dots N \end{matrix} \\ &= - \mathbf{d} \begin{matrix} 1 \dots \mu \dots \nu \dots N \\ 1 \dots \eta \dots \tau \dots N \end{matrix} \quad . \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

Em particular observamos que, para $N = 2$, a positividade do determinante na equação (2.5.2), para os geradores ξ_μ e $\xi_\nu \in H$ se exprime pela seguinte inequação:

$$\langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle^2 \leq \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle \quad (2.5.6)$$

ou

$$\rho(\mu|\nu)^2 \leq 2 \rho(\mu|\mu) \rho(\nu|\nu) \quad , \quad (2.5.7)$$

sendo a igualdade válida somente se os geradores ξ_μ são linearmente dependentes. Esta equação é conhecida como desigualdade de Cauchy-Schwarz. O número de desigualdades diferentes para N partículas é dado por $\frac{N!}{2!(N-2)!}$.

Para um sistema de 2 partículas o determinante da matriz na equação (2.5.2) pode ser escrita em função da matriz $\rho(\mu|\nu)$, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \det(D_2) &= \begin{vmatrix} \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle & \langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle \\ \langle \xi_\nu \cdot \xi^\mu \rangle & \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle \end{vmatrix} \\ &= \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle - \langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle \langle \xi_\nu \cdot \xi^\mu \rangle \\ &= \rho(\mu|\mu) \rho(\nu|\nu) - \rho(\mu|\nu) \rho(\nu|\mu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} \quad . \quad (2.5.8) \end{aligned}$$

Somando sobre todos os orbitais $\mu \in a$, $\nu \in b$ e todos os spins σ_μ e σ_ν , temos

$$\begin{aligned}
\sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum_{\sigma_\mu, \sigma_\nu} \det(D_2) &= \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} [4\rho(\mu|\mu) \rho(\nu|\nu) - 2\rho(\mu|\nu) \rho(\nu|\mu)] \\
&= \langle \mathbf{q}_a \rangle \langle \mathbf{q}_b \rangle - \frac{1}{2} \mathbf{I}_{ab} \\
&= \langle \mathbf{q}_a \mathbf{q}_b \rangle \tag{2.5.9}
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \mathbf{I}_{ab} &= \langle \mathbf{q}_a \rangle \langle \mathbf{q}_b \rangle - \langle \mathbf{q}_a \mathbf{q}_b \rangle \\
&= \langle (\mathbf{q}_a - \langle \mathbf{q}_a \rangle)(\mathbf{q}_b - \langle \mathbf{q}_b \rangle) \rangle \tag{2.5.10}
\end{aligned}$$

onde $\langle \mathbf{q}_a \rangle$ é a carga do átomo a (19) e \mathbf{I}_{ab} é o índice de ligação (20) entre os átomos a e b ,

$$\langle \mathbf{q}_a \rangle = 2 \sum_{\mu \in a} \rho_\mu^\mu = 2 \sum_{\mu \in a} \rho(\mu|\mu) \tag{2.5.11}$$

e

$$\mathbf{I}_{ab} = 4 \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \rho_\nu^\mu \rho_\mu^\nu \tag{2.5.11a}$$

O lado direito da equação (2.5.10) expressa a correlação entre as flutuações das cargas dos átomos a e b (18). Para bases ortogonais, \mathbf{I}_{ab} se reduz ao índice de Wiberg (21).

Um caso bastante interessante seria quando o espaço vetorial em consideração for decomponível, i.e. $\Lambda^r H \times \Lambda^s H \longrightarrow F$ e cada um dos elementos de uma base $\xi_1, \dots, \xi_r \in \Lambda^r H$ for ortogo-

nal a cada um dos elementos da base $\gamma_1, \dots, \gamma_s \in \Lambda^s H$; assim,

$$\begin{aligned} \det(\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r \wedge \gamma_1 \wedge \dots \wedge \gamma_s) &= \det(\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r) \cdot \det(\gamma_1 \wedge \dots \wedge \gamma_s) \\ &= \begin{vmatrix} \det(\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r) & 0 \\ 0 & \det(\gamma_1 \wedge \dots \wedge \gamma_s) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.5.12)$$

No caso de sistemas moleculares, cuja base no espaço vetorial obedece à condição acima, temos uma simplificação nos cálculos, já que os termos de interação entre os elementos ξ e γ são nulos por construção. Isto é devido à ortogonalidade entre os dois subespaços.

Em resumo, vimos que a antissimetria da função de onda, construída a partir de determinantes de Slater, está contida em uma estrutura matemática geral. Isto nos permite calcular propriedades moleculares de uma forma bastante sintética. Objetivamos com esta formulação alternativa obter, em trabalhos futuros, outros invariantes moleculares de importância em química quântica.

CAPITULO 3

VALÊNCIA DE UM GRUPO ATÔMICO

3.1- Introdução

Neste capítulo discutimos sobre a generalização do conceito de valência. A valência foi um dos primeiros conceitos químicos (22) usados na tentativa de descrever ligações e/ou afinidades químicas. É interessante notar que o primeiro termo usado pelos químicos no sentido do estudo quantitativo das afinidades de átomos e radicais foi a basicidade. A basicidade foi introduzida primeiramente por Williamson, em 1852 (23), para caracterizar radicais monobásicos, dibásicos etc. Em 1857 Kekulé (24,25) introduziu um outro termo denominado atomicidade (radicais monoatômicos, diatômicos) para o mesmo fim. Por outro lado, Couper (1858) (26), introduziu o termo "grau de afinidade" para descrever a habilidade de átomos formarem compostos. Mas nenhum destes conceitos foi bem aceito pelos químicos. Em um livro de texto, publicado em 1865, Hoffmann (27) sugeriu que o termo atomicidade fosse trocado pelo termo "quantivalente", em inglês "quantivalence", e que os elementos fossem descritos como monovalentes, bivalentes, trivalentes e tetravalentes. O termo quantivalência foi adotado nos livros e revistas editados em inglês. Ele foi também usado por Roscoe (1871), Cooke (1874)

e Stalo (1882) (22), e no *Journal of Chemical Society -London* a partir de 1882. Mas já no fim de 1860 o termo "valência" em inglês "valency", tornou-se de uso comum na literatura em química. Primeiro ele apareceu na Alemanha em 1867 assim como nos artigos de Kekulé (28). Russel sugeriu (em conversa privada com amigos) que Kekulé teria usado o termo "valency" no lugar de "quantivalence" antes de 1867, isto é, antes de ser usado na literatura. Mais tarde este termo foi usado por Wichelhaus (29), discípulo de Kekulé, em um artigo publicado em março de 1868 e em um segundo artigo publicado em julho do mesmo ano. Wichelhaus interpretou este termo da seguinte forma: "valency (valenz) is a shorter word for quantivalence introduced with the same meaning by Hoffmann".

Russel (30), após uma análise etimológica da palavra valência (valency), mostrou que esta é derivada do latim e que seu radical apresenta vários significados:

"valens" : força, poder, energia, habilidade;

"valere" : primeiro no sentido de ser forte e segundo no sentido de ser importante;

"valentia" : significando valor em latim medieval.

Como temos notado, o termo valência foi introduzido na química por diferentes caminhos. A figura 3.2.1 apresenta um esquema proposto por Russel (30) para descrever a trajetória do conceito de valência.

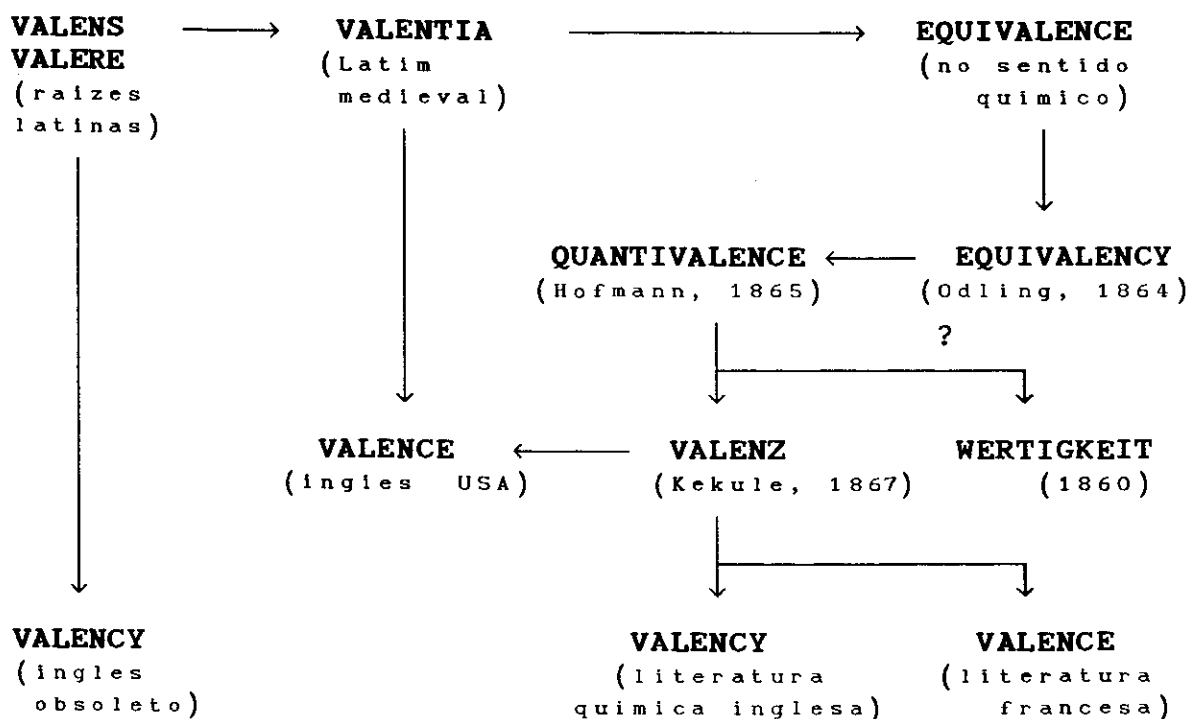


Fig. 3.2.1 Esquema proposto por Russel para descrever a evolução do conceito de Valência.

Na literatura russa (científica e pedagógica) os termos atomicidade e equivalência continuaram sendo usados até o início do século 20. Todas as publicações de Mendeleev, em russo, contêm os termos atomicidade e equivalência. Somente as traduções de W. Ostwald contêm o termo valência (em inglês "valency") (31).

A compreensão deste conceito e o relacionamento deste com outros importantes conceitos em química, tais como afinidade, ligações químicas e energia de ligação, foram melhor compreendidos após o surgimento da mecânica quântica (32,33). Nós pro-

curamos neste capítulo dar uma pequena contribuição no sentido de generalizar este conceito (34).

A generalização será apresentada usando uma formulação alternativa baseada nas propriedades da álgebra de Grassmann (16). Mais especificamente, extendemos o conceito de valência à valência de um grupo atômico e em seguida aplicamos o método proposto em alguns sistemas moleculares.

3.2- Valência de um Grupo Atômico

Discutimos aqui o produto interno de n -vetores num espaço multilinear alternado G , objetivando a generalização mencionada. Um produto interno num espaço vetorial E , como já mostramos no capítulo 1, é uma forma bilinear. Assim, o produto entre um par de vetores $\xi_\mu \in E$ e $\xi^\nu \in E^\dagger$, indicado por $\langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle$ é simétrico e positivo, isto é:

$$\langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle = \langle \xi^\nu \cdot \xi_\mu \rangle \quad \xi_\mu \in E \quad \text{e} \quad \xi^\nu \in E^\dagger \quad (3.2.1)$$

e

$$\langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle \geq 0 \quad \xi_\mu \in E \quad \text{e} \quad \xi_\mu \neq 0 \quad . \quad (3.2.2)$$

Seja então $E \approx H$, onde H é o espaço vetorial de Hilbert, o qual sabemos é munido de um produto interno. Pode-se mostrar

(veja cap. 2) que é possível introduzir um produto interno em cada espaço $\Lambda^n H : H \times H \times \dots \times H \longrightarrow G$. Para isso, fixamos o inteiro $n > 0$ e consideramos uma forma $2n$ -linear Γ . Temos também que a cada produto $\langle \xi_\mu \cdot \xi^\nu \rangle$ em H corresponde uma transformação linear $W : H \longrightarrow H^\dagger$. Explicitamente, para cada $\xi_\mu \in H$, $W(\xi_\mu) \in H^\dagger$ é um funcional linear tal que $W(\xi_\mu) \cdot \xi_\nu = \langle \xi^\mu \cdot \xi_\nu \rangle = \Gamma_{\nu}^{\mu} = \rho(\mu, \nu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu}$. Assim,

$$\Gamma(\xi_1, \dots, \xi_n; \xi^1, \dots, \xi^n) = \det(\rho(\mu, \nu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu}) \quad (3.2.3)$$

é uma forma multilinear alternada nas linhas ou colunas da matriz Γ_{ν}^{μ} , isto quer dizer que Γ é alternada nos ξ_μ e nos ξ^ν separadamente.

A partir dos elementos discutidos acima, apresentamos o conceito de *valência generalizada* de um grupo atômico G . Definimos a *valência de um grupo atômico* pela relação:

$$v_G = 2 \sum_{\substack{a \in G \\ b \notin G}} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum_{\substack{\sigma \\ \sigma'}} \langle \xi_{\mu\sigma} \cdot \xi^{\nu\sigma'} \rangle \langle \xi_{\mu\sigma'} \cdot \xi^{\nu\sigma} \rangle \quad (3.2.4)$$

Assim, v_G é a soma das interações entre os átomos pertencentes ao grupo G e todos os outros átomos fora deste grupo. Neste sentido, a equação acima fornece-nos um significado quantitativo

para a noção intuitiva de valência de um grupo atômico. Facilmente podemos verificar que a valência do grupo G pode ser expressa em função dos índices de ligação I_{ab} (20,21,35) entre os átomos a e b por

$$\begin{aligned}
 V_G &= 2 \sum_{\substack{a \in G \\ b \notin G}} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum_{\sigma, \sigma'} \rho(\mu, \nu) \rho(\nu, \mu) \delta_{\sigma\sigma'} \\
 &= 2 \sum_{\substack{a \in G \\ b \notin G}} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} 2 \rho(\mu, \nu) \rho(\nu, \mu) \\
 &= \sum_{\substack{a \in G \\ b \notin G}} I_{ab} \quad . \quad (3.2.5)
 \end{aligned}$$

A valência de grupo pode também ser definida em termos tensoriais (34), usando as expressões (2.5.3) e (2.5.4).

3.3- Aplicação e Análise dos Dados

A expressão para V_G acima pode ser usada tanto em métodos semi-empíricos quanto *ab-initio*. Apresentamos, na tabela 3.3.1, a valência para alguns grupos em diferentes compostos calculada usando o programa CNDO/2. Ao contrário do conceito usual para a valência atômica, V_G pode assumir valores não inteiros como mostra a tabela 3.3.1. V_G mostra a peculiaridade de cada grupo dentro do sistema molecular. Em séries homólogas, V_G de um cer-

to grupo mostra-se ser invariante quando se adiciona um carbono na cadeia molecular. Isto é verificado também para outros grupos atômicos não mostrados aqui, assim como o carboxílico na série ácida.

O grupo metila no tolueno apresenta o valor mais alto para a valência, devido provavelmente à hiperconjugação. O valor mais baixo da tabela 3.3.1 é para o metanol, mas temos encontrado um valor menor ainda no caso do FCH_3 . A valência para a hidroxila exibe uma variação apreciável (0,99 - 1,29).

Para o grupo amino, o formaldeído tem o valor mais alto, originado da ligação secundária entre N e O (36). As ligações secundárias têm mostrado que o oxigênio tem em geral uma valência maior do que dois (20), então não nos surpreende que o grupo carboxila tenha uma valência maior do que dois. Já o grupo CO, que não aparece na tab. 3.3.1, tem valência particularmente alta, i.e. 2,49. Outro grupo também importante, não referenciado nesta tabela, é o nitrosil NO. Em N_2O , N_2O_4 e N_2O_5 temos obtido os valores $V_{\text{NO}} = 2,89; 2,69$ e $2,73$ respectivamente. A primeira molécula tem também o valor maior para a ligação secundária na ligação N-O.

Resumindo o que foi dito acima, três pontos importantes podem ser ressaltados:

molécula	V_{CH_3}	V_{OH}	V_{NH_2}	V_{CO}
H_2O		0,98		
H_2O_2		1,01		
CH_3OH	1,07	1,07		
CH_3CH_2OH	1,11	1,06		
$CH_3(CH_2)_2OH$	1,11	1,05		
$CH_3(CH_2)_3OH$	1,11	1,05		
$HCHO$				1,97
CH_3CHO	1,14			2,11
CH_3CH_2CHO	1,11			2,12
$CH_3(CH_2)_2CHO$	1,11			2,12
CH_3COCH_3	1,14			2,22
$HCOOH$		1,29		2,23
CH_3COOH	1,15	1,18		2,26
CH_3CH_2COOH	1,11	1,19		2,28
$CH_3(CH_2)_2COOH$	1,11	1,19		2,26
$C_6H_5CH_3$	1,18			
C_6H_5OH		1,13		
$C_6H_5NH_2$			1,28	
NH_3			0,99	
N_2H_4			1,06	
NH_2OH			1,04	
CH_3NH_2			1,03	
$HCONH_2$			1,29	2,24

Tabela 3.3.1 Valência V_G para alguns grupos atômicos

a) Em uma série hidrocarbonada homóloga o aumento da cadeia do radical ligado ao grupo G não afeta substancialmente o valor da valência. Este fato deve-se a que os índices de ligações entre os átomos pertencentes a G e os átomos mais afastados são relativamente pequenos;

b) Uma segunda consequência da formulação proposta é a de que a valência de grupo pode assumir valores não inteiros. Isto advém da contribuição das ligações indiretas, entre os átomos pertencentes e os não pertencentes ao grupo.

c) A expressão (3.2.4) tem como caso particular a definição de valência de um átomo na molécula i.e.,

$$\begin{aligned}
 v_a &= 2 \sum_{b \neq a} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum_{\substack{\sigma \\ \sigma'}} \langle \xi_{\mu\sigma} \cdot \xi_{\nu\sigma'} \rangle \langle \xi_{\nu\sigma'} \cdot \xi_{\mu\sigma} \rangle \\
 &= \sum_{b \neq a} I_{ab} \quad , \quad (3.3.6)
 \end{aligned}$$

o que significa que a valência do átomo a na molécula é a soma dos índices de ligação (I_{ab}) entre o átomo a e todos os outros átomos da molécula.

CAPITULO 4

OBTENÇÃO DE CONFORMAÇÕES MOLECULARES ATRAVÉS
DA ENERGIA DE GRUPO

4.1- Introdução

Uma especificação completa da geometria molecular requer não somente a descrição dos comprimentos e ângulos de ligação internos, mas também das possíveis conformações do sistema. Quando ocorre uma rotação livre em um composto, no qual dois átomos estão ligados por uma ligação simples, nota-se que os outros substituintes do sistema podem assumir um número infinito de posições relativas. Isto é definido normalmente em termos de um ou mais ângulos diedros que especificam a orientação relativa de cada grupo atômico na ligação. As conformações moleculares correspondem a um mínimo na curva de energia potencial. Na aproximação LCAO-MO-SCF é necessário que se faça um conjunto de cálculos para geometrias diferentes, até que os possíveis mínimos e máximos sejam localizados na superfície de energia potencial. A análise conformacional tem sido uma ferramenta poderosa para obter resultados de interesse na química, física, bioquímica e farmacologia.

Devido ao sucesso da análise conformacional, vários métodos têm sido propostos, divididos em três grandes grupos (37);

I - Químicos (38-41) - usando medidas calorimétricas, determinação de entalpia e entropia de uma substância.

II - Físicos (42-51) - usando métodos de difração, relaxação e espectroscopia.

III - Teóricos (52-86) - usando métodos de química quântica para a análise da estrutura eletrônica dos sistemas moleculares. Por sua vez, este grupo pode ser dividido em dois tipos de cálculos, os semi-empíricos e os *ab-initio*.

Este capítulo refere-se ao terceiro grupo; vamos propor uma prescrição muito simples para estudar conformações moleculares, baseada numa aproximação semi-empírica (84). Discutiremos brevemente as dificuldades mais usuais.

Cálculos *ab-initio* : Quando se comparam com dados experimentais, os resultados para barreiras de rotação dependem da geometria e do conjunto de base utilizados. A geometria provém geralmente de resultados experimentais correspondentes à conformação de energia mais baixa. Um cálculo *ab-initio* completo requer que todos os parâmetros geométricos sejam otimizados para cada conformação; na prática, torna o problema intratável, exceto para moléculas muito simples. Outro problema conhecido surge no cálculo do número grande de integrais de um e dois centros, sendo o último proporcional à quarta potência do número de funções que formam o conjunto base nos cálculos SCF. Em geral os cálculos *ab-initio* para barreiras de rotação têm sido

feitos dentro da aproximação de um rotor rígido: ângulos e comprimentos de ligações são assumidos como constantes, mas o ângulo diedral muda a cada conformação. Tem-se usado, com muita frequência, métodos MO-SCF acurados na tentativa de reproduzir e explicar as barreiras de rotação (52-64). Contudo, até o momento, limitações computacionais, tanto práticas como econômicas, frustram a aplicação destes métodos em sistemas moleculares grandes. Os progressos neste sentido dependem não somente de programas mais eficientes como também do desenvolvimento de métodos *ab-initio* mais econômicos.

Métodos *semi-empíricos* : Em alguns casos têm levado a resultados aceitáveis e em outros a resultados que estão totalmente em desacordo com os dados experimentais (78). Fernandez-Alonso (37,71), usando a aproximação CNDO/2 em um estudo de análise conformacional em sistemas que têm somente ligações localizadas, concluiu que este tipo de cálculo prevê, em geral, resultados que estão em bom acordo com a experiência. Mostrou também que existem duas limitações no uso da aproximação CNDO. A primeira está associada à escolha dos parâmetros apropriados para átomos do segundo período (72). A segunda é que o CNDO, assim como o INDO, são em alguns casos pouco apropriados para cálculos de barreiras de rotação em sistemas com ligações heteroátomo-heteroátomo (73).

Em resumo, todos os métodos teóricos apresentam problemas na determinação completa das conformações moleculares. Apresentamos aqui um modo extremamente simples de abordar conformações

moleculares baseado numa aproximação semi-empírica. Na seção 4.2 discutimos este método. Na seção 4.3 mostramos nossos resultados comparando-os com dados experimentais e *ab-initio*.

4.2- Partição na Energia : Energia de Grupo

A decomposição da energia SCF (semi-empírica e *ab-initio*) para um ou mais centros tem recebido atenção considerável (64). Resultados CNDO obtidos para geometrias moleculares otimizadas, energia total, barreiras de inversão e rotação, são aceitáveis. Nesta aproximação, somente as integrais de um e dois centros são consideradas no cálculo da energia total E . Isto nos permite escrever E em função de $\rho(\mu|v)$ ou $\langle \xi_\mu \cdot \xi_\nu \rangle$ (eq. 2.5.3) como

$$E = \sum_a E_a + \sum_{a < b} E_{ab} \quad , \quad (4.2.1)$$

onde

$$E_a = \sum_{\mu} \rho(\mu|\mu) U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (\rho(\mu|\mu)\rho(\nu|\nu) - \frac{1}{2} \rho(\mu|\nu)^2) \gamma_{aa} \quad (4.2.2)$$

e

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_{ab} = & \sum_{\mu, \nu} (2\rho(\mu|\nu)\beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \rho(\mu|\nu)^2 \gamma_{ab}) \\
& + Z_a Z_b R_{ab}^{-1} - [\rho(a|a)Z_b + \rho(b|b)Z_a \\
& - \rho(a|a)\rho(b|b)] \gamma_{ab} .
\end{aligned} \tag{4.2.3}$$

γ_{ab} é a integral de dois centros entre um elétron no átomo a e outro no átomo b. Z_a é carga do núcleo A, R_{ab} é a distância internuclear. $U_{\mu\mu}$ é a contribuição do termo mono-eletrônico para a energia. $\beta_{\mu\nu}$ são as integrais de ressonância.

Para estudar conformações moleculares, muitos autores têm usado critérios diferentes na partição da energia total semi-empírica. Lembramos alguns casos : - Fischer e Kollmar (74) apresentaram um estudo detalhado sobre cálculos contendo uma partição de E em termos de um e dois centros; Allen (75) dividiu a energia total em dois termos, uma contribuição repulsiva e outra atrativa no estudo do peróxido de hidrogênio ; Leibovicci e colaboradores (76-81), usando uma partição na energia CNDO e INDO, determinaram as conformações possíveis para muitos sistemas moleculares (nestes artigos os autores compararam os termos $\sum \mathbf{E}_{ab}$ (a,b ligados) + $\sum \mathbf{E}_a$ e $\sum \mathbf{E}_{ab}$ (a,b não ligados) com a curva de energia potencial para rotações internas); Koehler, usando métodos semi-empíricos diferentes, escreveu a energia total como uma soma em termos das contribuições

de troca, ressonância e coulombianas no estudo da hidrazina (82) e do ácido fórmico (83); Gordon (85) fez um estudo das barreiras de rotação internas para uma série de moléculas, distinguindo os termos de interação eletrostática e de troca e a contribuição devido às ligações principais.

No caso dos métodos *ab-initio* mencionamos as contribuições de Clementi e colaboradores (86,87) e de Musso e Magnasco (88) usando bases Gaussianas extendidas. Nestes trabalhos, a energia total é dividida segundo a contribuição de interações entre vários centros.

Apresentamos aqui uma forma diferente para a partição da energia total de um sistema molecular dentro de uma aproximação semi-empírica (84). Para tanto, separamos o sistema molecular em dois grupos de átomos, G_1 e G_2 . Em analogia com a definição de V_G , introduzimos a energia de ligação de grupo como sendo a soma das energias de ligação entre todos os átomos a , pertencentes a G_1 , e os átomos b , pertencentes a G_2 . Para isso reescrevemos o lado direito da equação (4.2.1) sob forma matricial e tomamos o elemento da diagonal $E_{aa} = E_a$;

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{a, b} \frac{1}{2} (1 + \delta_{ab}) E_{ab} \\
 &= \sum_{l=1}^2 \sum_{a, b \in G_l} \frac{1}{2} (1 + \delta_{ab}) E_{ab} + E_G \quad , \quad (4.2.4)
 \end{aligned}$$

onde

$$E_G = \sum_{\substack{a \in G_1 \\ b \in G_2}} E_{ab} \quad (4.2.5)$$

E_G caracteriza de cada grupo dentro da molécula e representa, em analogia com a energia de ligação entre pares de átomos E_{ab} , a contribuição para a energia de ligação entre os grupos G_1 e G_2 . A curva representando a energia de grupo é obtida tomando o grupo G_1 fixo, e girando o grupo G_2 como um rotor rígido, em torno do eixo-z de ligação entre G_1 e G_2 . Aqui assumimos todos os ângulos e comprimentos de ligação fixos durante a rotação, os quais são obtidos a partir de resultados experimentais.

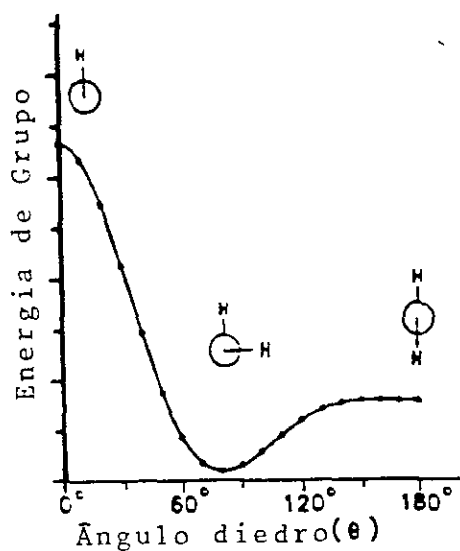
4.3- Resultados e Discussão

Aplicamos o método para determinar qualitativamente a curva de potencial. Comparamos com dados obtidos por cálculos *ab-initio*, semi-empíricos e experimentais. Mostramos que os nossos resultados para a conformação mais estável dos sistemas estudados aqui, estão em bom acordo com os resultados experimentais conhecidos na literatura. Os cálculos foram feitos usando a aproximação CNDO/2 *sem otimização de geometria*.

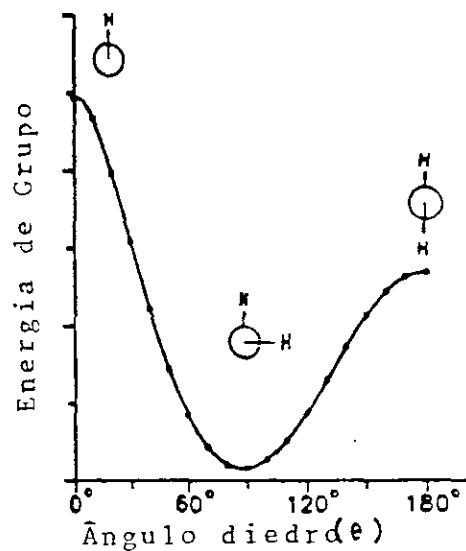
4.3.1- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e
 Hidrogênio persulfídrico (H_2S_2)

O método de energia de grupo prevê que a conformação *gauche* é a mais estável para a molécula de H_2O_2 (veja geometria na referência (63) pag. 106). Neste caso a conformação *trans* é mais estável do que a *cis*, o que está em bom acordo com os dados experimentais (fig.4.3.1a). Os melhores resultados semi empíricos na literatura para H_2O_2 foram obtidos usando otimização de geometria (85) e somente estes estão de acordo com os dados experimentais. A existência da barreira *trans* no peróxido de hidrogênio tem sido objeto de muita discussão ultimamente mesmo usando métodos *ab-initio*. Ambos os cálculos, semi-empíricos (85,86) e alguns *ab-initio* (55,89), prevêem uma conformação plana para o H_2O_2 em vez de *trans*. Cálculos *ab-initio* mais refinados, usando funções de polarização no conjunto base, reproduziram tanto a barreira *trans* quanto o ângulo diedral para essa conformação (62,90,91). Uma análise espectral da molécula H_2S_2 (92) revela que a separação nas rotações internas, para o estado fundamental, é menor do que no H_2O_2 . Os resultados obtidos usando o nosso método (fig.4.3.1b) estão em bom acordo com a maioria dos cálculos *ab-initio* e resultados experimentais (veja geometria na referência (63) pag. 152)

É conhecido que o peróxido de hidrogênio tem uma estrutura "twisted" para o caso STO-3G, o que é consistente com o estudo



a)



b)

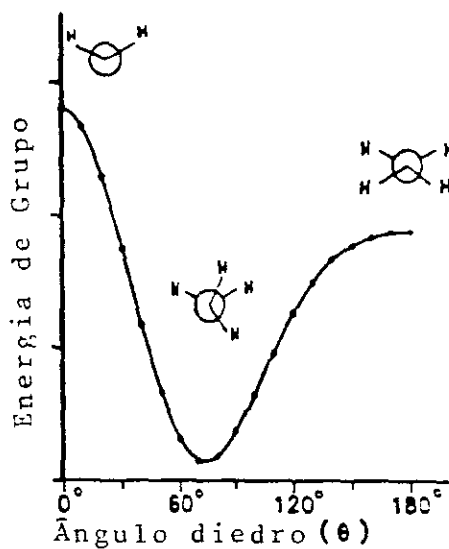
Fig. 4.3.1 Função Energia de Grupo descrevendo a rotação do grupo atômico G_2 em torno do eixo de ligação entre G_1 e G_2 para os seguintes sistemas moleculares : (a) peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e (b) hidrogênio persulfídrico (H_2S_2). Em ambos casos os grupos $G_1 \subset \{HX\}$ e $G_2 \subset \{XH\}$, onde $X = O$ ou S .

da base 4-31G com otimização completa de geometria leva a uma conformação *trans*. Estes resultados foram obtidos primeiramente por Veillard (62), que encontrou um ângulo diedral igual a 123°; no caso experimental tem-se 111°.

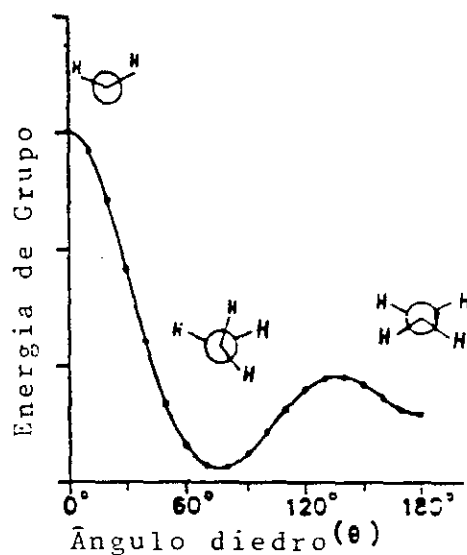
Hunt et al, usando o espectro infravermelho distante (94), obtiveram uma barreira *cis* maior do que a *trans*. Todos os cálculos superestimam a barreira *cis* e subestimam a *trans*. Os melhores resultados foram obtidos por Dunning et al (95) usando funções de polarização e otimização de geometria. Mas no caso da barreira *cis* foi necessário somente a otimização de geometria, já que a barreira não é muito influenciada pelas funções de polarização. Cheney e Christoffersen (96), usando uma base FSGO, também obtiveram resultados satisfatórios.

4.3.2- Hidrazina (N_2H_4) e
 Difosfina (P_2H_4)

A geometria usada é a da referência (97). Nestes casos a energia de grupo prevê a conformação *gauche* como sendo a mais estável para a hidrazina (fig. 4.3.2a). A ordem relativa de estabilidade neste caso é *gauche* > *trans* > *cis*, a qual é consistente com os cálculos *ab-initio* (59,60). Os cálculos semi-empíricos falham na previsão da ordem de estabilidade, obtendo para esta molécula a ordem *gauche* > *cis* > *trans*. Os melhores resultados semi-empíricos foram obtidos por Gordon (85), usando o CNDO com otimização de geometria e por Jesaitis (98) usando o INDO.



a)



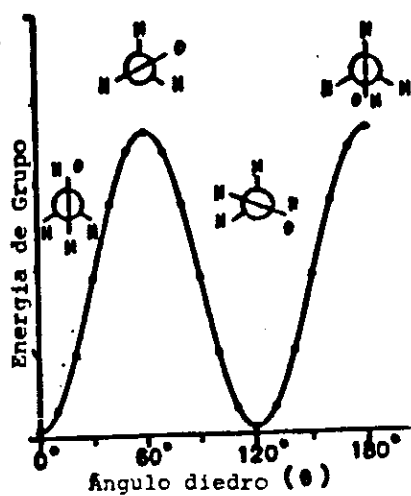
b)

Fig. 4.3.2 Função E_c , em função do ângulo de rotação, descrevendo a rotação do grupo G_2 em torno da ligação G_1-G_2 para as moléculas : (a) hidrazina (N_2H_4) e (b) difosfina (P_2H_4). Para os dois casos os grupos $G_1 \in \{H_2X\}$ e $G_2 \in \{XH_2\}$, onde $X = N$ ou P .

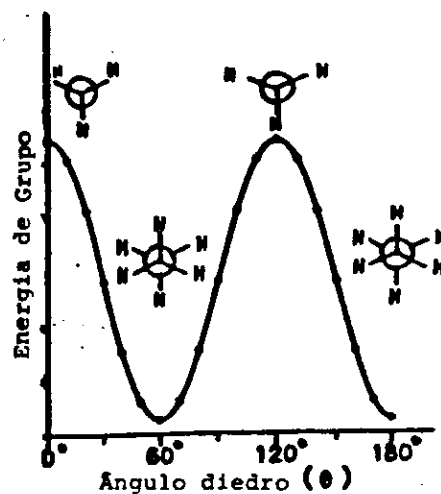
Muitos cálculos foram feitos na tentativa de descrever as possíveis conformações da molécula P_2H_4 (veja por exemplo a tabela 1.12 da referência (90)). Os cálculos *ab-initio* mais estáveis prevêm a ordem de estabilidade relativa *trans* > *gauche* > *cis*, a qual está em desacordo com os resultados experimentais obtidos via espectroscopia de microondas (99). Em nosso caso, com a geometria da ref. (63, pag. 152), os resultados coincidem com os dados experimentais, prevendo um ângulo diedral $\theta \approx 74^\circ$ (fig. 4.3.2b) para a conformação mais estável e a seguinte ordem de estabilidade: *gauche* > *trans* > *cis*.

4.3.3-	Aldeído acético	(CH_3COH)	;
	Etano	(CH_3CH_3)	;
	Metilamina	(CH_3NH_2)	e
	Álcool metílico	(CH_3OH)	

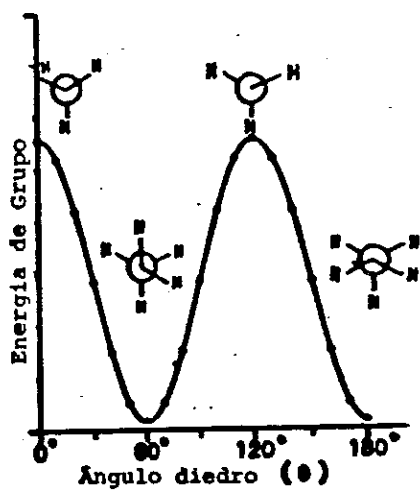
Jörgensen e Allen (97) estudaram qualitativamente o composto $CH_3 - (COH)$, analisando a densidade de carga. Eles mostraram que a conformação na qual um hidrogênio da metila eclipsa a ligação dupla C-O, é mais estável do que aquela que eclipsa o hidrogênio da ligação COH. Com a geometria da ref. (97), para o aldeído acético nosso método prevê a mesma ordem de estabilidade que a obtida por métodos experimentais (97) (veja figura 4.3.3a).



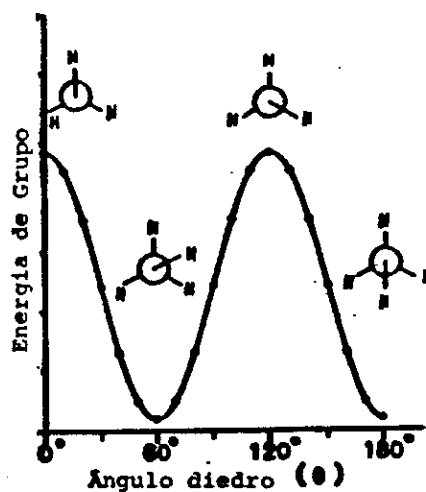
a)



b)



c)



d)

Fig. 4.3.3 Função E_G descrevendo as rotações internas em torno do eixo de ligação entre os grupos G_1 e G_2 em (a) aldeído acético onde $G_2 \subset \{ \text{COH} \}$, (b) etano onde $G_2 \subset \{ \text{CH}_3 \}$ (c) metilamina onde $G_2 \subset \{ \text{NH}_2 \}$ e (d) álcool metílico onde $G_2 \subset \{ \text{OH} \}$. Em todos compostos o grupo G_1 contém o radical CH_3 .

Gordon (85), baseado na aproximação CNDO, estudou conformações possíveis para os seguintes compostos: etano, metilamina e álcool metílico. Neste, ele mostrou que a configuração estrelada é a mais estável para as três moléculas. Como mostram as fig.4.3.3a-d, a análise conformacional usando a energia de grupo prevê também a configuração estrelada para o estado fundamental. Os resultados experimentais e *ab-initio* para as séries etano (90,100), metilamina (56,57,101,102) e para o álcool metílico (56,57,101,103) são bem reproduzidos pelos cálculos usando E_G e CNDO/2, com as respectivas geometrias tiradas das referências (97) e (63, pag. 148).

Nós concluimos, a partir destes estudos preliminares, que a energia de grupo fornece um indicador qualitativo na determinação das conformações preferenciais. Não encontramos ainda uma relação quantitativa entre as barreiras em função da energia total e as obtidas usando a energia de grupo. Os nossos esforços têm no momento esta direção.

CAPITULO 5

DEFINIÇÃO DE UM ÍNDICE DE LIGAÇÃO ENVOLVENDO VÁRIOS CENTROS

5.1- Introdução

A noção de ligação química é um tema de discussão permanente (20,106-110) e se nos afastamos um pouco dos conceitos clássicos a controvérsia torna-se inevitável (111). Assim, ligações que envolvem mais de dois centros podem ser ainda mais difíceis de interpretar. Nós propomos aqui uma definição para índices de ligação entre vários centros, em termos de orbitais moleculares (112).

As propriedades tensoriais da matriz densidade de primeira ordem têm indicado o caminho para construir diferentes invariantes moleculares (20); entre eles, o índice de ligação (21,20,35) e a valência (32,33,111) são os mais conhecidos na literatura. O caráter tensorial de certas matrizes foi assinalado no trabalho pioneiro de Chirgwin e Coulson (113). A variância dos índices tensoriais é explícita somente no caso de bases não ortogonais; os invariantes moleculares que surgem a partir da contração tensorial podem ser calculados tanto para bases ortogonais quanto não ortogonais. O significado químico, obviamente, deve ser o mesmo (114). A palavra *invariante*, tal como usada aqui, é entendida estritamente no sentido tensorial, i. e., um escalar (115). Isto implica que os resultados finais ficam inalterados perante uma transformação unitária da base.

Neste capítulo focalizamos nossa atenção nos índices de ligação de três centros e discutimos alguns exemplos ilustrativos.

5.2- Definição do Índice de Ligação entre Vários Centros

Nos restringimos aqui a sistemas de camadas fechadas no estado fundamental, para os quais as funções de onda podem ser escritas usando só um determinante. No entanto, muitas das expressões usadas aqui são de caráter mais geral.

Para bases não ortogonais podemos utilizar a matriz densidade de primeira ordem Π , cujos elementos são os $\rho(\mu|\nu)$ da fórmula (2.5.4). Se separamos a matriz Π em blocos intra-atômicos e inter-atômicos, estes podem ser escritos em uma notação simplificada para o caso de uma molécula de M-átomos na forma

$$\Pi = \begin{bmatrix} \Pi_a^a & \Pi_a^b & \dots & \Pi_a^M \\ \Pi_b^a & \Pi_b^b & \dots & \Pi_b^M \\ \vdots & & & \\ \Pi_M^a & \Pi_M^b & \dots & \Pi_M^M \end{bmatrix} \quad (5.2.1)$$

e temos ainda que $\Pi_a^b = \Pi_b^a$. Estas submatrizes têm dimensões correspondentes à da base atômica escolhida (i.e., Π_a^a tem a dimensão $\mu_a \times \mu_a$) e elementos não diagonais são geralmente re-

tangulares. No caso de um sistema de N-elétrons, o traço de Π nos fornecerá o número de partículas do sistema,

$$N = 2 \text{ Tr } \Pi \quad (5.2.2)$$

e conseqüentemente o traço de uma dada submatriz Π_a^a será igual à carga atômica de Mulliken q_a ,

$$q_a = 2 \text{ Tr } \Pi_a^a \quad (5.2.3)$$

A propriedade de idempotência da matriz Π tem sido usada para separar q_a em dois termos, um contendo a carga própria e o outro a carga ativa (20,35,116).

A equação para I_{ab} destaca a importância do caráter tensorial da matriz Π , cuja contração entre dois elementos geram um escalar, i.e., um invariante no sentido tensorial. Por outro lado, o índice I_{ab} pode ser escrito também como sendo o traço do produto entre as matrizes Π_{ab} e Π_{ba}

$$I_{ab} = 4 \text{ Tr } (\Pi_{ab} \Pi_{ba}) \quad (5.2.4)$$

De forma análoga podemos obter o número de elétrons do sistema através de qualquer potência n da matriz Π

$$N = 2 \text{ Tr}(\Pi^n) \quad (5.2.5)$$

Para $n = 3$, podemos escrever a carga atômica sob a forma

$$\mathbf{q}_a = \frac{1}{4} \sum_{bc} I_{abc} \quad , \quad (5.2.6)$$

onde

$$I_{abc} = 8 \sum_{\mu, \nu, \eta} \rho(\mu|\nu) \rho(\nu|\eta) \rho(\eta|\mu) \quad . \quad (5.2.7)$$

A equação (5.2.7) enfatiza a contração tensorial, a qual não é evidente na expressão

$$\begin{aligned} I_{abc} &= 8 \operatorname{Tr} (\Pi_{ab} \Pi_{bc} \Pi_{ca}) \\ &= \operatorname{Tr}(\mathbb{I}_{abc}) \quad . \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

Mesmo que as matrizes Π sejam retangulares, a matriz produto será sempre quadrada, possibilitando assim o cálculo usando a propriedade de traço de uma matriz. Isto pode ser mostrado facilmente levando em conta que

$$\mathbb{I}_{abc}^\dagger = \mathbb{I}_{acb} \quad , \quad (5.2.9)$$

as quais têm o mesmo traço.

A matriz \mathbb{I}_{abc} pode ter dimensão diferente da \mathbb{I}_{bac} ($b \times b$). Contudo, a equação (5.2.7) nos garante que todas terão o mesmo traço, isto é, levam ao mesmo escalar I_{abc} , o qual é independente da ordem dos índices abc . Assim, dispomos de um índice para des-

crever ligações de três centros, o qual será usado nas próximas seções para estudos de alguns sistemas moleculares.

5.3- Resultados e Discussão

"A priori", a idempotência da matriz Π pode ser usada para construir índices de ligação entre vários centros. Nós mostramos a seguir alguns exemplos de índice de ligação de três centros. Quando I_{ab} é calculado para ligações químicas usuais, fornece valores de acordo com a intuição química, em torno de 1, 2 ou 3 para ligações simples, duplas e triplas respectivamente (21,35). Já para o índice I_{abc} não se tem uma expectativa química equivalente. Poderíamos arriscar a suposição que $|I_{abc}| < 1$.

Em nossas aplicações, temos escolhido três tipos de exemplos para a utilização de I_{abc} . Na primeiro deles, exploramos a influência das ligações secundárias, i.e., ligações não formais entre átomos. No segundo estudamos as pontes de hidrogênio fortes e fracas. Finalmente, procuramos dar uma estimativa quantitativa para as ligações peptídicas.

Apresentamos em três tabelas valores calculados para I_{abc} com o método semi-empírico CNDO/2 e com um *ab-initio* usando os conjuntos de base STO-3G e STO-6G.

A tabela 5.3.1 mostra I_{abc} para sistemas moleculares simples e I_{ac} para ligações secundárias. Todas as geometrias foram

tomadas da referência (117). A equação (5.2.7) nos sugere que I_{abc} exibe um valor significativo se existe uma ligação secundária ac. Na referência (20) obtiveram-se resultados IEH para uma série de compostos onde os átomos não ligados têm valores de I_{ab} altos; alguns desses compostos aparecem na tabela 5.3.1. O termo "long bond" tem sido usado também para descrever

Molécula	abc	CNDO/2	I_{abc}		
			STO-3G	STO-6G	I_{ac} STO-6G
H ₂ O	HOH	0,0000	0,0036	0,0038	0,0113
H ₂ O ₂	OOH	-0,0017	0,0008	0,0011	0,0100
F ₂ O	FOF	-0,0193	-0,0308	-0,0310	0,0422
O ₃	OOO	-0,2859	-0,1730	-0,3256	0,5032
CO ₂	OCO	-0,3522	-0,4443	-0,4436	0,2948
N ₂ O	NNO	-0,3438	-0,4554	-0,4538	0,5812
O ₂ NNO ₂	ONO	-0,2676	-0,3579	-0,3580	0,4360
O ₂ NONO ₂	ONO ^a	-0,2297	-0,3147	-0,3143	0,3912
FNO ₂	ONO ^a	-0,2357	-0,3178	-0,3179	0,4140

Tabela 5.3.1 :Índice de ligação de três centros para alguns sistemas moleculares simples calculados segundo diferentes aproximações. I_{ac} é o índice da eq. (2.5.11a). (^a) refere-se ao grupo NO₂.

estas situações (118,119). Aqui nós estamos interessados somente na relação entre estas ligações e os índices I_{abc} . A tabela 5.3.1 confirma que valores expressivos para I_{abc} indicam a presença de ligações secundárias. Os valores STO-3G e STO-6G são muito similares, exceto para o ozônio. Este é o único caso, dentre os que temos calculado, onde usando as bases STO-3G e STO-6G obtêm-se resultados apreciavelmente diferentes entre eles para I_{ab} e I_{ac} ; porém a detecção de pares isolados em cada oxigênio do ozônio leva a resultados consistentes entre aproximações diferentes (120).

A tabela 5.3.2 mostra o índice I_{XHY} para sistemas ligados por pontes de hidrogênio (veja fig 5.3.1). As pontes de hidrogênio fortes mostram uma variedade de propriedades experimentais claramente distintas das ligações normais de hidrogênio (121). Conseqüentemente, é conveniente verificar se I_{XHY} evidencia ou não esta distinção.

A energia ΔE da ponte de hidrogênio significa a energia de ligação do sistema relativa às de dois monômeros separados. Não é sempre claro quais são os monômeros apropriados em cada caso. Tem sido até questionado se a mais forte ligação de ponte de hidrogênio conhecida na literatura deveria realmente ser atribuída ao anion difluoreto de hidrogênio. Este tipo de problema é discutido nas referências (131-133). Os valores encontrados nas referências (129) e (130) foram estimados a partir de medidas experimentais; diferentes fontes de erros são discutidas em

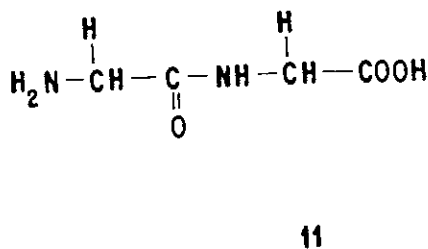
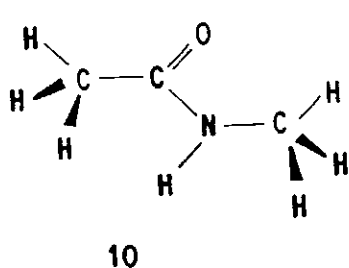
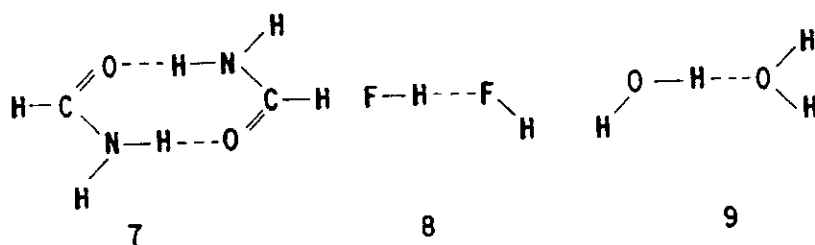
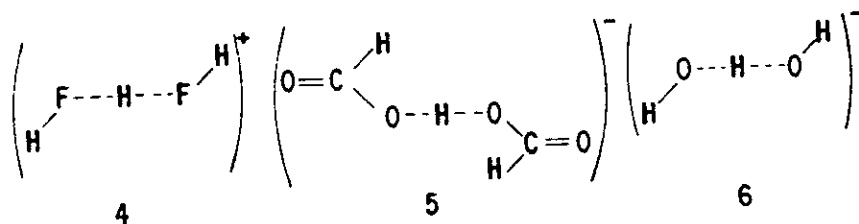
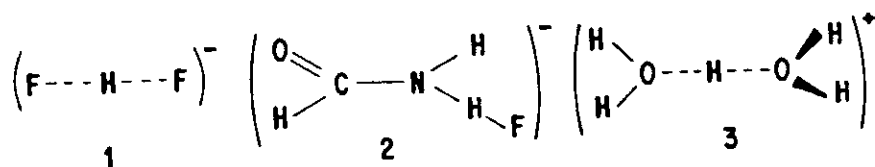


Fig. 5.3.1 - Sistemas que aparecem nas tabelas 5.3.2 e 5.3.3. Indicamos para cada sistema a referência de onde foi tirada a geometria. 1. Ion de difluoreto de hidrogênio (134); 2. Ion fluoreto de formamida (121); 3. Dímero da H_2O protonado (122); 4. Dímero do HF protonado (123); 5. Anion diformato (124); 6. Dihidroxila protonada (125); 7. Dímero cíclico do formaldeído (126); 8. Dímero do HF (127); 9. Dímero da H_2O (128); 10. N-metil acetamida (117); 11. Dipéptido da glicina (135).

(130), onde o número apresentado é a entalpia de formação na ligação de hidrogênio, a qual é uma média sobre sistemas simples na fase gasosa. Os resultados para ΔE são obtidos a partir de cálculos *ab-initio*, sendo que a maioria deles usam bases muito extendidas. Bases cada vez mais extendidas não garantem melhores resultados para ΔE ; assim, nós não apresentamos estes resultados como sendo os melhores possíveis, mas somente para correlacioná-los com os nossos índices I_{XHY} .

A tabela 5.3.2 mostra uma clara separação qualitativa entre pontes de hidrogênio fortes e fracas. Como não seria de esperar uma correlação linear entre os índices I_{XHY} e ΔE , é bem satisfatório que o anion difluoreto de hidrogênio tenha o índice I_{XHY} mais alto na tabela. O índice I_{XHY} nas aproximações *ab-initio* e semi-empíricas mostra características qualitativas similares, sendo os índices para as bases STO-3G e STO-6G praticamente iguais.

Roos, Kraemer e Diercksen (125) obtiveram uma ponte de hidrogênio ligeiramente assimétrica para sistemas do tipo 6, mas eles esperam que esta assimetria desapareça fazendo um tratamento mais refinado. Por esta razão nós temos calculado ambos os índices de ligação, simétrico e assimétrico, que exibem valores relativos significativamente mais altos do que as energias correspondentes para os sistemas 2 a 5.

Sistema	$-I_{XHY}$			ΔE (kJ/mol)
	CNDO/2	STO-3G	STO-6G	
1	0,1710	0,2266	0,2235	214 ¹²¹
2	0,0887	0,1098	0,1087	148 ¹²¹
3	0,1180	0,1233	0,1213	135 ¹²²
4	0,0941	0,1047	0,1018	128 ¹²³
5	0,1463	0,1474	0,1454	123 ¹²⁴
6 ^a	0,1754	0,1908	0,1890	105 ¹²⁵
	0,1521	0,1752	0,1734	
7	0,0062	0,0176	0,0162	31,08 ¹²⁶
8	0,0054	0,0126	0,0113	18,8 ¹²⁷ ; 25,1 ¹²⁹
9	0,0053	0,0149	0,0136	20,2 ¹²⁸ ; 20,9 ¹³⁰

Tabela 5.3.2: Índices de ligação de três centros para pontes de hidrogênio calculados segundo diferentes aproximações. Os sistemas calculados aparecem na figura 5.3.1. A energia ΔE para pontes de hidrogênio é apresentada com suas respectivas referências. (^a) a linha superior refere-se ao caso simétrico e a inferior ao assimétrico.

Como nosso objetivo é meramente verificar se os índices I_{XHY} para pontes de hidrogênio separam-se em dois grupos, os exemplos discutidos aqui para pontes de hidrogênio normais são suficientes. Seus valores de ΔE são da ordem esperada.

Sistemas	- I_{OCN}		
	CNDO/2	STO-3G	STO-6G
Formamida	0,1606	0,1838	0,1834
Formamida-ion fluorídrico	0,1995	0,2672	0,2674
N-metilacetamida	0,2284	0,1766	0,1769
Dipéptido da glicina	0,1546	0,1699	0,1698

Tabela 5.3.3 : Os índices I_{OCN} para ligações peptídicas foram calculados seguindo diferentes aproximações. Os sistemas discutidos aqui são apresentados na figura 5.3.1.

Na tabela 5.3.3 nós selecionamos alguns exemplos a fim de mostrar valores para índices de ligações peptídicas I_{OCN} . A formamida é geralmente tomada como o modelo mais simples para este tipo de ligação e recentemente tem sido assinalada a importância de suas ligações secundárias (136). As geometrias dos sistemas estudados aqui foram tomadas da referência (137). O composto N-metilacetamida também tem sido proposto como padrão (138). Similarmente, escolhemos o dipéptido da glicina como a ligação peptídica mais simples partindo dos aminoácidos. A geometria para a glicina é a obtida na referência (135).

Observa-se que, como anteriormente, os cálculos STO-3G e STO-6G fornecem índices I_{abc} iguais. O íon fluorídrico parece

reforçar a ligação peptídica na formamida.

Não é trivial encontrar uma grandeza de energia que possamos associar com este tipo de ligação intramolecular, mesmo numa mesma escala relativa (139). Como temos visto acima, a energia de ligação intermolecular é tomada como sendo a diferença na energia entre o dímero e os monômeros separados. Outros tipos de partição da energia estabelecidos para as pontes de hidrogênio não são aplicáveis às ligações peptídicas. Os valores surpreendentemente consistentes obtidos para I_{OCN} , nesta amostra analisada, sugerem que a ligação peptídica é da mesma ordem de grandeza que as pontes de hidrogênio fortes.

Finalmente, mencionamos um índice de ligação para mais de três centros. O anel benzênico tem um índice de seis centros igual a 0,088 nas três aproximações, enquanto o índice para o anel da piridina é $< 10^{-4}$.

5.4- Conclusões

- Ligações envolvendo vários centros podem ser relacionadas com um índice definido a partir da matriz densidade de primeira ordem para sistemas de camadas fechadas.
- Ligações "secundárias" têm uma influência significativa nas ligações de três centros.

- Os índices de ligação para três centros distinguem claramente pontes de hidrogênio fortes e normais, em correlação com a energia da ponte de hidrogênio.

- Os índices obtidos para as ligações peptídicas são da mesma ordem de grandeza que os obtidos para pontes de hidrogênio fortes.

CAPITULO 6

GENERALIZAÇÃO DO CONCEITO DE CORRELAÇÃO ENTRE FLUTUAÇÕES
DE CARGAS ATÔMICAS

6.1- Correlação entre Flutuações

O caráter termodinâmico de um sistema molecular tem sido discutido por diferentes autores (140-143). Em uma nota recente, estudamos (140) a estabilidade de um sistema molecular poliatômico em função do potencial termodinâmico G , o que nos permite estabelecer uma relação entre a flutuação da carga atômica e o tensor de suscetibilidade. Mostramos a seguir que tais relações podem ser generalizadas para grupos atômicos. Neste caso o conceito de correlação entre as flutuações das cargas de grupos atômicos será vista como uma extensão da mesma idéia para átomos individuais (ou grupo de elétrons). Para isso usamos, diferentemente do caso usual, uma formulação baseada nas variáveis de Grassmann, que nos permite uma fácil visualização e generalização deste conceito (16,34).

Em termos dos geradores ξ_μ , podemos construir o operador Δq_a , o qual exprime a variação da carga do átomo a na molécula:

$$\Delta q_a = \sum_{\mu \in a} (\xi_\mu \wedge \xi^\mu - \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle) \quad . \quad (6.1.1)$$

O primeiro termo, do lado direito da equação (6.1.1), está relacionado com o operador número definido na eq. (2.3.21). O segundo termo, quando somado em μ , é igual ao valor médio da carga do átomo a , i.e.,

$$\langle q_a \rangle = \sum_{\mu \in a} \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle \quad . \quad (6.1.2)$$

$\langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle$ e a matriz densidade de primeira ordem estão correlacionados pela equação (2.5.3).

A partir dos resultados obtidos acima, podemos definir a correlação entre as flutuações \mathcal{F}_{ab} das cargas dos átomos a e b , tomando a média do produto entre Δq_a e Δq_b ,

$$\mathcal{F}_{ab} \hat{=} \langle 1 \dots N | \Delta q_a \Delta q_b | 1 \dots N \rangle \quad . \quad (6.1.3)$$

ou em termos dos ξ_μ

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ab}(\xi_\mu) &\hat{=} \langle 1 \dots N | \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \left[(\xi_\mu \wedge \xi^\mu - \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle) (\xi_\nu \wedge \xi^\nu - \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle) \right] | 1 \dots N \rangle \\ &= \langle 1 \dots N | \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \left[\xi_\mu \wedge \xi^\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\nu - \xi_\mu \wedge \xi^\mu \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \xi_\nu \wedge \xi^\nu \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle + \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle \right] | 1 \dots N \rangle \\ &= \langle 1 \dots N | \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \left[\xi_\mu \wedge \xi^\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\nu \right. \\ &\quad \left. - \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle \right] | 1 \dots N \rangle \quad . \quad (6.1.4) \end{aligned}$$

Usando as relações de anticomutação entre os geradores ξ_μ , \mathcal{F}_{ab} pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_{ab}(\xi_\mu) &= \langle 1 \dots N | \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \xi_\mu \wedge \xi_\nu \delta_{\mu\nu} | 1 \dots N \rangle + \\
 &+ \langle 1 \dots N | \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \xi_\nu \wedge \xi_\mu \wedge \xi^\mu \wedge \xi^\nu | 1 \dots N \rangle \\
 &- \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle \langle \xi_\nu \cdot \xi^\nu \rangle \quad . \quad (6.1.5)
 \end{aligned}$$

Conseqüentemente, \mathcal{F}_{ab} pode ser expressa em função das matrizes densidade atômicas de primeira ordem, por

$$\mathcal{F}_{ab} = \rho_1(a|b)\delta_{ab} + \rho_2(ab|ab) - \rho_1(a|a)\rho_1(b|b) \quad (6.1.6)$$

ou, de uma outra forma, por

$$\mathcal{F}_{ab} = \rho_1(a|b)\delta_{ab} - \rho_1(a|b)\rho_1(b|a) \quad , \quad (6.1.7)$$

sendo $\rho_2(ab|ab)$ a matriz densidade de segunda ordem para os pares de átomos a e b . No caso de uma representação de partículas independentes (estados a uma partícula) ρ_2 pode ser vista como o determinante de uma matriz cujos elementos são matrizes densidade de ordem inferior, (veja cap. 2):

$$\begin{aligned} \rho_2(ij|ij) &= \rho_1(i|i)\rho_1(j|j) - \rho_1(i|j)\rho_1(j|i) \\ &= \det \rho_2 \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

$\rho_1(a|b)$ é a matriz de primeira ordem para os átomos a e b

$$\begin{aligned} \rho_1(a|b)\delta_{ab} &= \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \rho_1(\mu|\nu)\delta_{\mu\nu} \\ &= \langle 1\dots N | \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \xi_\mu \wedge \xi_\nu \delta_{\mu\nu} | 1\dots N \rangle \end{aligned} \quad (6.1.9)$$

Podemos ter também \mathcal{F}_{ab} em função das cargas atômicas

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ab} &= \sum_{\substack{\mu, \nu \\ \sigma_\mu, \sigma_\nu}} \rho(\mu|\nu) \delta_{\mu\nu} \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} \\ &\quad - \sum_{\substack{\mu, \nu \\ \sigma_\mu, \sigma_\nu}} \rho(\mu|\nu)\rho(\nu|\mu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} \end{aligned} \quad (6.1.10)$$

e então,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ab} &\hat{=} \langle \mathbf{q}_a \mathbf{q}_b \rangle - \langle \mathbf{q}_a \rangle \langle \mathbf{q}_b \rangle \\ &= \begin{cases} \mathbf{q}_a - \frac{1}{2} \mathbf{I}_{aa} & \text{se } a = b \\ -\frac{1}{2} \mathbf{I}_{ab} & \text{se } a \neq b \end{cases} \end{aligned} \quad (6.1.11)$$

Assim, concluímos que os índices I_{ab} são proporcionais à diferença entre a correlação \mathcal{F}_{ab} e o fator $q_a \delta_{ab}$. Isto significa que I_{ab} é igual à diferença entre a matriz densidade de segunda ordem e o produto das matrizes densidade de primeira ordem para cada átomo, isto é,

$$\begin{aligned} \frac{-1}{2} I_{ab} &= \mathcal{F}_{ab} - q_a \delta_{ab} \\ &= \rho_2(ab|ab) - \rho_1(a|a)\rho_1(b|b) \end{aligned} \quad (6.1.12)$$

Na próxima seção extendemos o conceito de correlação entre as flutuações estudadas acima para grupos de átomos, não discutidos ainda na literatura.

6.2- Correlação entre Flutuações para Grupos Atômicos

A carga Q_G de um grupo atômico pode ser expressa como a soma das cargas dos átomos pertencentes a G (34),

$$Q_G = \sum_{a \in G} q_a \quad (6.2.1)$$

Esta equação sugere-nos definir a flutuação na carga do grupo G como sendo a soma das flutuações dos átomos individualmente,

$$\Delta Q_G = \sum_{a \in G} \Delta q_a \quad . \quad (6.2.2)$$

Em analogia com a equação (6.1.3) podemos generalizar o conceito de correlação entre flutuações de cargas de grupos atômicos.

$$\begin{aligned} F_{AB} &\hat{=} \langle Q_A Q_B \rangle - \langle Q_A \rangle \langle Q_B \rangle \\ &= \langle 1 \dots N | \sum_{a \in G_A} \Delta q_a \sum_{b \in G_B} \Delta q_b | 1 \dots N \rangle \\ &= \sum_{a \in G_A} \sum_{b \in G_B} \langle 1 \dots N | \Delta q_a \Delta q_b | 1 \dots N \rangle \\ &= \sum_{a \in G_A} \sum_{b \in G_B} \mathcal{F}_{ab} \quad ; \quad (6.2.3) \end{aligned}$$

então temos

$$\begin{aligned} F_{AB} &= \sum_{a \in G_A} \sum_{b \in G_B} \mathcal{F}_{ab} \\ &= \sum_{a \in G_A} \sum_{b \in G_B} \left(q_a \delta_{ab} - \frac{1}{2} I_{ab} \right) \quad . \quad (6.2.4) \end{aligned}$$

Um resultado interessante pode ser obtido levando em conta a partição da molécula em dois grupos G_A e G_B , e que \mathcal{F}_{ab} é proporcional ao índice de ligação I_{ab} entre os átomos $a \in G_A$ e $b \in G_B$:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{F}_{AB} &= \sum_{a \in \mathbf{G}_A} \sum_{b \in \mathbf{G}_B} \mathcal{F}_{ab} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{a \in \mathbf{G}_A} \sum_{b \in \mathbf{G}_B} \mathbf{I}_{ab} \quad . \quad (6.2.5)
 \end{aligned}$$

Analisando a equação acima observamos dois casos distintos, quando a) $\mathbf{G}_A \neq \mathbf{G}_B$ e b) $\mathbf{G}_A \equiv \mathbf{G}_B$,

a) caso $\mathbf{G}_A \neq \mathbf{G}_B$:

Aqui temos todos os átomos $a \neq b$, e então \mathbb{F}_{AB} será igual a

$$\begin{aligned}
 \mathbb{F}_{AB} &= \sum_{A \in \mathbf{G}_A} \sum_{B \in \mathbf{G}_B} \mathcal{F}_{AB} \\
 &= - \sum_{A \in \mathbf{G}_A} \sum_{B \in \mathbf{G}_B} \frac{1}{2} \mathbf{I}_{AB} \\
 &= -\frac{1}{2} \mathbf{V}_{\mathbf{G}_A} \\
 &= -\frac{1}{2} \mathbf{V}_{\mathbf{G}_B} \quad , \quad (6.2.6)
 \end{aligned}$$

onde $\mathbf{V}_{\mathbf{G}_A}$ é a valência do grupo \mathbf{G}_A (34).

b) caso $\mathbf{G}_A \equiv \mathbf{G}_B$:

Neste caso, sendo $\mathbf{G}_A \equiv \mathbf{G}_B$ podemos escrever a eq.(6.2.4)

como uma soma de dois termos, isto é, para $a = b$ e $a \neq b$;

$$\begin{aligned} F_{AB} &= \sum_{a, b \in G} \mathcal{F}_{ab} \\ &= \sum_a \left(q_a - \frac{1}{2} I_{aa} - \frac{1}{2} \sum_{b \neq a} I_{ab} \right) \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

Pode-se notar, comparando as equações (6.2.3) e (6.2.7), que a correlação entre as flutuações das cargas dos grupos G_A e G_B é proporcional à valência de um dos grupos.

Como consequência deste resultado, dois pontos importantes podem ser ressaltados:

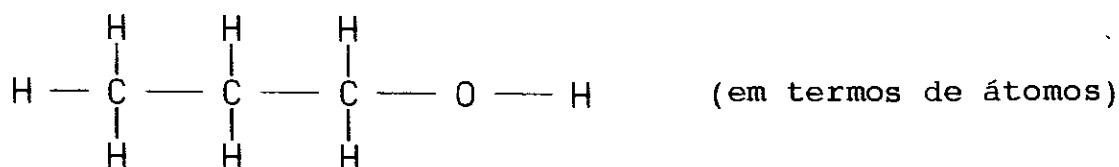
i) A valência de um átomo a na molécula é proporcional à correlação entre as flutuações da carga de a e das cargas dos outros átomos da molécula (18). Para verificar isto, basta tomar um dos grupos contendo apenas um elemento (ou um átomo):

$$\begin{aligned} \langle Q_A Q_B \rangle - \langle Q_A \rangle \langle Q_B \rangle &= - \frac{1}{2} v_{G_A} \\ &= - \frac{1}{2} v_{G_B} \end{aligned} \quad (6.2.8)$$

ii) Como já tínhamos ressaltado anteriormente, o índice de ligação I_{ab} pode ser expresso como a derivada de segunda ordem em função do potencial químico μ_a , o que nos fornece uma relação entre a valência de grupo e o tensor de suscetibilidade (140),

$$v_{G_A} = -\frac{1}{\beta} \sum_{a \in G_A} \sum_{b \in G_B} \frac{\partial^2 G}{\partial \mu_a \partial \mu_b} \quad (6.2.9)$$

Neste caso a valência de grupo é equivalente ao índice de ligação generalizado ou índice de ligação entre os grupos G_A e G_B . Isto sugere-nos pensar em orbitais de grupos; a descrição destes orbitais de grupos, em termos da álgebra de Grassmann, será nosso objeto de trabalho num futuro próximo. Para isso tomaremos como base as formulações propostas por Christoffersen (144) e Moffitt (145) (generalizadas por Tully (146)), onde a molécula pode ser vista como uma seqüência de grupos atômicos, no lugar de átomos. Veja por exemplo o propanol,



$$\text{sendo } G_1 = \{\text{CH}_3\}, \quad G_2 = G_3 = \{\text{CH}_2\} \quad \text{e} \quad G_4 = \{\text{OH}\}.$$

A função de onda para um sistema de N elétrons, de acordo com Christoffersen, tem a forma

$$\Psi(1, \dots, N) = \beta \det(\Phi_i(1, \dots, n_i)) \quad , \quad (6.2.10)$$

onde $n_1+n_2+\dots+n_a = N$, n_i é o número de elétrons no grupo i , a é o número de grupos que compõem a molécula e β é uma constante de normalização. As funções Φ_i são os orbitais moleculares escritos em termos dos orbitais dos "fragmentos" (144).

Baseando-se na álgebra de Grassmann e nas discussões anteriores mostra-se facilmente que isto pode ser expresso como um produto exterior entre sub-espacos vetoriais (Hilbert) de dimensões n_1, n_2, \dots, n_a .

$$\Lambda : \Lambda^{n_1} \times \Lambda^{n_2} \dots \times \Lambda^{n_a} \longrightarrow \Lambda^{n_1+n_2+\dots+n_a} . \quad (6.2.12)$$

Neste caso a função de onda tem a forma

$$\Psi = \Phi_{G_1} \wedge \Phi_{G_2} \wedge \dots \wedge \Phi_{G_a} \quad (6.2.13)$$

onde Φ_{G_i} são produtos exteriores pertencentes a Λ^{n_i} .

CAPITULO 7

EQUIVALÊNCIA ENTRE AS FORMULAÇÕES ENVOLVENDO ÁLGEBRA DE
GRASSMANN E OS OPERADORES SIMÉTRICOS BÁSICOS (BSO)

7.1- Introdução

Neste capítulo nos propomos discutir a equivalência entre as formulações envolvendo a álgebra de Grassmann e os operadores simétricos básicos E_{λ}^{ν} (BSO) (147,148). O significado físico, as propriedades algébricas e a relação destes operadores com a matriz densidade mono-eletrônica foram discutidas para um sistema de férmions na aproximação mono-eletrônica usando os operadores (BSO). Como foi mostrado, esta formulação descreve de forma elegante sistemas de muitos elétrons na representação não ortogonal de orbitais atômicos. A álgebra de Grassmann, por outro lado, tem mostrado também ser de grande utilidade na descrição de sistemas fermiônicos (8-16,34). Mostramos recentemente (16,34) (ver capítulos anteriores) que alguns conceitos em química quântica podem ser facilmente generalizados devido às características sintética e operacional da álgebra de variáveis anticomutantes.

Os geradores de Grassmann ou de um espaço multilinear alternado satisfazem as regras de anticomutação expressas pelas equações (2.3.9), (2.3.16) e (2.3.19), as quais, juntamente com as propriedades dos operadores E_{λ}^{ν} , permitem nos estabelecer a

seguinte relação de equivalência

$$E_{\lambda}^{\nu} \hat{=} \xi_{\lambda} \wedge \xi^{\nu} \quad , \quad (7.1.1)$$

onde ξ_{μ} é o gerador de uma base mono-eletrônica qualquer (ortogonal ou não-ortogonal).

Usando a equação (7.1.1) e as propriedades da álgebra de Grassmann obtemos a seguinte relação de comutação para os operadores E_{λ}^{ν} :

$$\begin{aligned} [E_{\kappa}^{\lambda}, E_{\mu}^{\nu}] &= E_{\kappa}^{\lambda} E_{\mu}^{\nu} - E_{\mu}^{\nu} E_{\kappa}^{\lambda} \\ &\hat{=} \xi_{\kappa} \wedge \xi^{\lambda} \wedge \xi_{\mu} \wedge \xi^{\nu} - \xi_{\mu} \wedge \xi^{\nu} \wedge \xi_{\kappa} \wedge \xi^{\lambda} \\ &\hat{=} \xi_{\kappa} \wedge \xi^{\nu} \delta_{\mu}^{\lambda} - \xi_{\mu} \wedge \xi^{\lambda} \delta_{\kappa}^{\nu} \\ &= E_{\kappa}^{\nu} \delta_{\mu}^{\lambda} - E_{\mu}^{\lambda} \delta_{\kappa}^{\nu} \end{aligned} \quad (7.1.2)$$

Como aplicação das duas formulações, discutiremos os conceitos de índice de ligação (35) e valência de um grupo atômico (34). Para isso definimos a variação (flutuação) da carga Δq_a de um átomo a na molécula pela equação 5.1.1, a qual é aqui expressa em função de E_{μ}^{ν}

$$\Delta q_a = \sum_{\mu \in a} E_{\mu}^{\mu} - \langle q_a \rangle \quad , \quad (7.1.3)$$

onde

$$q_a = \sum_{\mu \in a} E_{\mu}^{\mu} = \langle q_a \rangle + \Delta q_a \quad , \quad (7.1.4)$$

sendo q_a a carga do átomo a na molécula.

Seja agora a correlação entre as flutuações dos átomos a e b , dada pela média do produto entre Δq_a e Δq_b

$$\begin{aligned} f_{ab} &= \langle q_a q_b \rangle - \langle q_a \rangle \langle q_b \rangle \\ &\hat{=} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \left[\langle 1 \dots N | \xi_{\mu}^{\mu} \wedge \xi_{\nu}^{\nu} \delta_{\mu}^{\nu} | 1 \dots N \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle 1 \dots N | \xi_{\nu}^{\nu} \wedge \xi_{\mu}^{\mu} \wedge \xi_{\mu}^{\mu} \wedge \xi_{\nu}^{\nu} | 1 \dots N \rangle - \langle \xi_{\mu} | \xi_{\mu} \rangle \langle \xi_{\nu} | \xi_{\nu} \rangle \right] \\ &= \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \langle 1 \dots N | E_{\mu}^{\mu} E_{\nu}^{\nu} | 1 \dots N \rangle - \langle q_a \rangle \langle q_b \rangle . \quad (7.1.5) \end{aligned}$$

Usando propriedades da matriz densidade de segunda ordem na equação (7.1.5), pode-se mostrar que o valor do produto das flutuações das cargas é proporcional ao índice de ligação I_{ab} entre os átomos a e b

$$I_{ab} = \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \langle 1 \dots N | E_{\mu}^{\nu} E_{\nu}^{\mu} | 1 \dots N \rangle \quad . \quad (7.1.6)$$

Assim, a valência de um grupo de átomos G_A em uma molécula pode

ser determinada a partir dos operadores simétricos básicos por

$$v_G = \sum_{\substack{a \in G \\ b \notin G}} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \langle 1 \dots N | E_\mu^\nu E_\nu^\mu | 1 \dots N \rangle \quad . \quad (7.1.7)$$

"A priori" não se pode dizer qual dos dois formalismos, o da álgebra de Grassmann ou do operador simétrico básico (BSO), é o mais recomendável no estudo de sistemas de N-partículas. A formulação envolvendo variáveis anticomutantes, como já dissemos, tem mostrado ser útil na generalização de alguns conceitos em química quântica. Isto se deve ao modo simples de tratar as propriedades de um espaço multilinear alternado, para descrever sistemas de férmions. Por outro lado, as relações utilizando operadores simétricos básicos E_μ^ν aparecem de forma simples e transparente.

7.2- Operador a duas Partículas

Outro resultado interessante pode ser obtido assumindo que $\lambda = \kappa$ e $\mu = \nu$ na definição do operador de duas partículas $F_{\kappa \mu}^{\lambda \nu}$ (147)

$$\begin{aligned} F_{\kappa \mu}^{\lambda \nu} &= E_\kappa^\lambda E_\mu^\nu - E_\mu^\lambda \delta_{\kappa \nu} \\ &\cong \xi_\lambda \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\mu \wedge \xi^\kappa \quad . \quad (7.2.8) \end{aligned}$$

As propriedades de um espaço multilinear alternado permitem definir um produto generalizado entre os geradores ξ_μ . Este produto pode ser expresso em função do determinante de uma matriz, cujos elementos são produtos internos entre dois geradores de Grassmann, $\langle \xi_\mu \cdot \xi^\lambda \rangle$. Assim, podemos relacionar os operadores $F_{\kappa \mu}^{\lambda \nu}$, os geradores ξ_μ e a matriz densidade eletrônica $\Gamma_1(\mu|\lambda)$ contendo a contribuição devido ao spin. Isto é possível desde que as partículas sejam independentes, ou seja, $\xi_\mu = \xi_\mu(i)$

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda, \mu} \sum_{\sigma_\lambda, \sigma_\mu} \langle \mathbf{1} \dots \mathbf{N} | F_{\lambda \mu}^{\lambda \mu} | \mathbf{1} \dots \mathbf{N} \rangle &\hat{=} \sum_{\lambda, \mu} \sum_{\sigma_\lambda, \sigma_\mu} \begin{vmatrix} \langle \xi_\mu \cdot \xi^\mu \rangle & \langle \xi_\mu \cdot \xi^\lambda \rangle \\ \langle \xi_\lambda \cdot \xi^\mu \rangle & \langle \xi_\lambda \cdot \xi^\lambda \rangle \end{vmatrix} \\ &= \sum_{\lambda, \mu} \sum_{\sigma_\lambda, \sigma_\mu} \left[\Gamma_1(\mu|\mu) \Gamma_1(\lambda|\lambda) - \Gamma_1(\mu|\lambda) \Gamma_1(\lambda|\mu) \right] \\ &= \rho_1(a|a) \rho_1(b|b) - \frac{1}{2} \rho_1(a|b) \rho_1(b|a) \quad . \quad (7.2.9) \end{aligned}$$

O lado esquerdo da eq.(7.2.9) é a matriz densidade de segunda ordem e o primeiro termo do lado direito corresponde às densidades de cargas em dois pontos a e b (parte coulombiana), enquanto o segundo é o termo de troca.

Sabemos que qualquer operador linear de duas partículas \hat{g} pode ser escrito em função do operador $F_{\lambda \mu}^{\lambda \mu}$ (148). Em particular se \hat{g} descreve a interação entre dois elétrons, temos que:

$$\begin{aligned}
\langle g \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \sum_{\sigma_\lambda, \sigma_\mu} (\lambda\mu | g | \mu\lambda) F_{\lambda \mu}^{\lambda \mu} \\
&= \sum_{\lambda, \mu} \sum_{\sigma_\lambda, \sigma_\mu} \langle g_{\mu\lambda} \rangle \left[\Gamma_1(\mu|\mu)\Gamma_1(\lambda|\lambda) \right. \\
&\quad \left. - \Gamma_1(\mu|\lambda)\Gamma_1(\lambda|\mu) \right] \quad , \quad (7.2.10)
\end{aligned}$$

sendo $\lambda = \kappa$ e $\mu = \nu$, e $(\lambda\nu | \hat{g} | \mu\kappa) = \langle g_{\mu\lambda} \rangle$. Levando em conta que o produto escalar $\langle \xi_\mu \cdot \xi^\lambda \rangle$ pode ser expresso como a soma de produtos entre os coeficientes covariantes $\chi_{\mu i}$ e contravariantes $\chi^{\mu i}$ do spin orbital i (35), observamos que a equação acima pode ser reescrita como

$$\langle g \rangle = \sum_{i, j} \frac{1}{2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad , \quad (7.2.11)$$

onde J_{ij} e K_{ij} são as bem conhecidas integrais de Coulomb e de troca. No caso em que i e j sejam os orbitais HOMO e LUMO, respectivamente, notamos que um dos termos da equação acima é a dureza molecular η , proposta por Giambiagi et al (149)

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{n}_i \partial \mathbf{n}_j} \\
&= \frac{1}{2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad . \quad (7.2.12)
\end{aligned}$$

Assim, os resultados obtidos acima nos permitem descrever alternativamente o comportamento da dureza molecular, em função das densidades de cargas envolvidas nos orbitais HOMO e LUMO. Esta conexão seria então feita através do operador $F_{\lambda \mu}^{\lambda \mu}$ e dos geradores de Grassmann ξ_{μ} .

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta seção apresentamos uma análise dos principais resultados obtidos, como também algumas sugestões de tópicos que serão objeto de pesquisa nesta linha de trabalho.

A nossa tese desenvolve uma formulação alternativa para a teoria dos orbitais moleculares, baseada numa estrutura algébrica geral. Mostramos que a álgebra de Grassmann fornece-nos uma ferramenta matemática que possibilita tratar problemas da química quântica, via um formalismo matemático sintético.

No primeiro capítulo discutimos alguns elementos básicos da estrutura algébrica. No segundo apresenta-se a conexão entre a estrutura da álgebra de Grassmann e a teoria dos orbitais moleculares, dentro da aproximação Hartree-Fock LCAO. Verificamos que isto nos possibilitou obter, entre outros resultados: as equações para a energia eletrônica de Hartree-Fock no estado fundamental em função dos geradores da álgebra de Grassmann, a antissimetria da função de onda e a matriz densidade de ordem N . O requerimento de antissimetria de um sistema de partículas permite-nos descrever geometricamente a matriz densidade de ordem N , definida como um produto interno entre vetores N -dimensionais no espaço de Hilbert-Grassmann.

A correlação eletrônica é resolvida aqui, em analogia com o método de interação de configurações (CI), tomando um espaço

vetorial de Hilbert-Grassmann com dimensão superior ao número de partículas no sistema. Neste caso, escrevem-se os estados eletrônicos como combinações de determinantes.

Introduzimos os conceitos de valência de grupo e índice de ligação envolvendo vários centros. A valência de grupo V_G é definida no capítulo 3 a partir de um produto interno no espaço de Hilbert-Grassmann. V_G pode assumir valores não inteiros; a contribuição das ligações secundárias, entre os átomos pertencentes e os não pertencentes ao grupo, pode ser significativa. A valência de um átomo na molécula é um caso particular de V_G . Aplicamos a definição a alguns grupos em diferentes compostos. Os resultados numéricos obtidos estão em acordo com a expectativa química.

O índice de ligação envolvendo vários centros estuda a influência das ligações "secundárias", pontes de hidrogênio fortes e fracas e as ligações peptídicas. Os resultados numéricos mostram que:

- as ligações "secundárias" têm uma influência significativa nos índices de três centros;
- o índice I_{abc} distingue claramente pontes de hidrogênio fortes das normais, em correlação com a energia da ponte de hidrogênio;
- os índices obtidos para as ligações peptídicas são da mesma ordem de grandeza que os das pontes de hidrogênio fortes.

Os resultados obtidos para a energia de grupo, usada na descrição de conformações moleculares, estão em bom acordo com a experiência para diferentes sistemas moleculares.

O formalismo proposto permite tratar a correlação entre as flutuações de cargas atômicas, generalizada aqui para grupos de átomos que compõem um sistema molecular.

No capítulo 7, demonstramos a equivalência entre os formalismos da álgebra de Grassmann e dos operadores simétricos básicos (BSO). "A priori", não se pode dizer qual dos dois formalismos é o mais adequado no estudo de sistemas de N-partículas.

Como podemos notar, a álgebra de Grassmann é uma ferramenta matemática interessante para estudar sistemas quânticos segundo o método dos orbitais moleculares. A generalização e a geometrização de alguns conceitos em química quântica surgem de forma clara e sintética e, em princípio, não há limitações quanto à aplicabilidade das propriedades da álgebra nesta formulação alternativa. Existe um grande número de problemas em aberto nesta linha de pesquisa. O estudo da N-representabilidade da matriz densidade, tratada a partir das propriedades de um espaço multilinear alternado, a descrição de sistemas macromoleculares (usando orbitais de grupo no lugar de orbitais atômicos) e a interpretação do índice de ligação entre pares de grupos, são alguns exemplos que serão objeto de estudo em nosso trabalho futuro.

APÊNDICE

Nesta seção apresentamos o resumo dos trabalhos realizados na parte computacional que permitem a determinação numérica dos conceitos introduzidos nesta tese. Para isto foi necessário desenvolver subrotinas para diferentes métodos computacionais baseados na teoria dos orbitais moleculares, tornando possível calcular a valência de grupo, o índice de ligação envolvendo vários centros, a energia de grupo, a dureza e a maciez de sistemas moleculares (ver tabela A.1).

Programa	Método	Linguagem	Sistema
		FORTRAN	IBM
MOPAC	semi-empírico	77	3090 e 4381
CNDO/2	semi-empírico	66	3090 e 4381
INDO	semi-empírico	66	3090 e 4381
ZINDO	semi-empírico	66	4381
GAUSSIAN/70	<i>ab-initio</i>	66	4381

Tabela A.1: Programas, métodos, linguagens e sistemas operacionais usados.

Em particular, apresentamos a seguir um fluxograma da nova versão do programa CNDO/2, que nós desenvolvemos em FORTRAN-66 (Fig. A.1). Este programa contém 1.100 registros e foi adaptado para os sistemas operacionais IBM 3090 e 4381 (150).

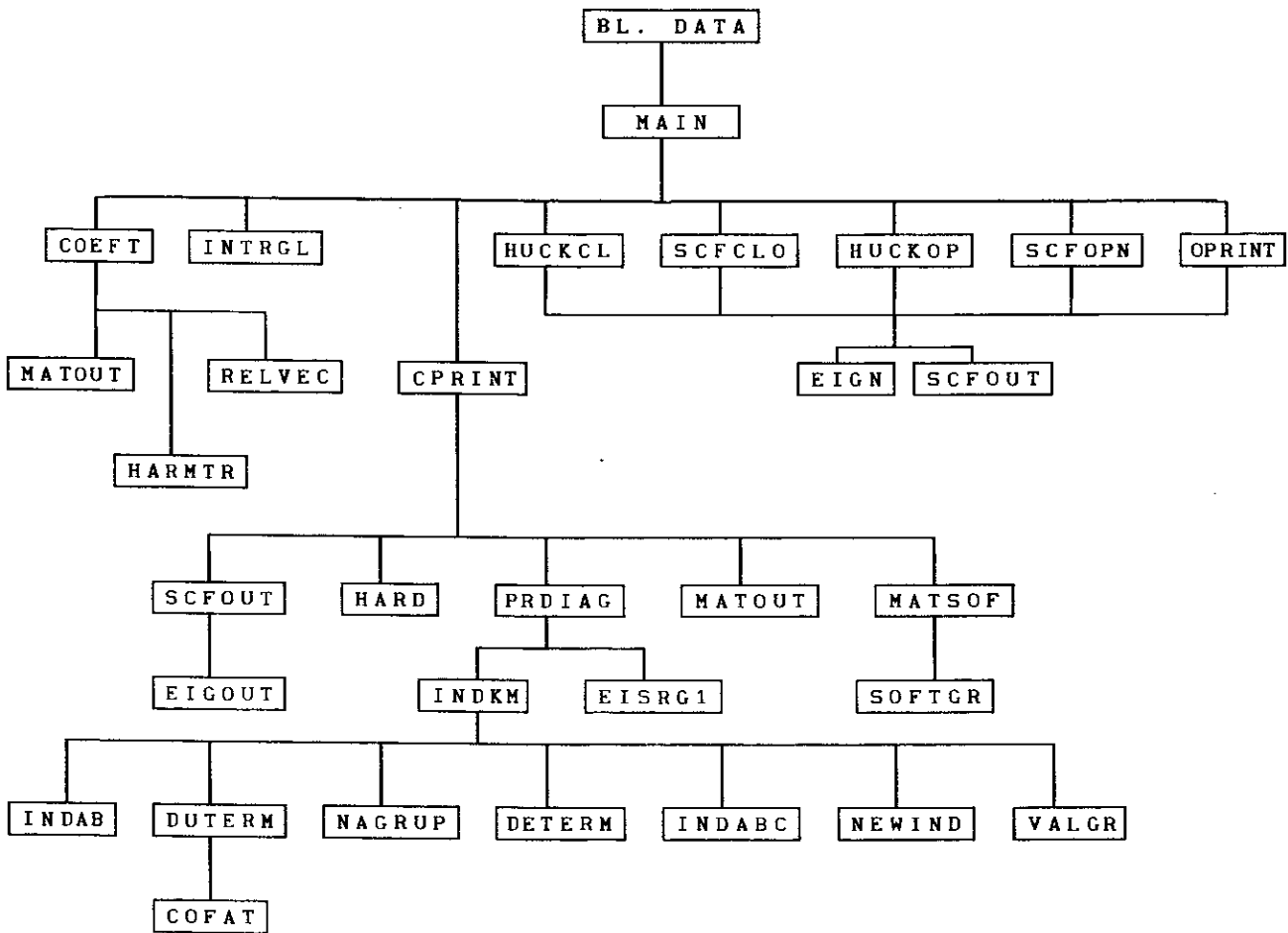


Fig. A.1 Fluxograma para a nova versão do programa CNDO/2

Como exemplo do método computacional utilizado, apresentamos abaixo uma versão da subrotina para o cálculo da valência de grupo e do índice de ligação envolvendo vários centros. Esta subrotina pode ser usada diretamente no programa MOPAC versão 5.0 e facilmente adaptada aos outros códigos tanto semi-empíricos (CNDO/2, INDO, ZINDO) quanto *ab-initio* (GAUSSIAN).

```

SUBROUTINE BONDS(P)
*KCM - THIS SUBROUTINE IS MODIFIED TO CALCULATE THE ATOMIC
*KCM GROUP VALENCY AND OTHER GENERALIZED BOND INDICES.
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      INCLUDE 'SIZES'
      PARAMETER (NATMS2=MAXPAR*MAXPAR-MAXORB*MAXORB)
      DIMENSION P(*)
      COMMON /MOLKST/ NUMAT,NAT(NUMATM),NFIRST(NUMATM),NMIDDLE(NUMATM),
1                 NLAST(NUMATM), NORBS, NELECS,NALPHA,NBETA,
2                 NCLOSE,NOPEN,NDUMMY, FRACT
      COMMON /SCRACH/ B(MAXORB,MAXORB), BONDAB(NATMS2)
-----
C
C  CALCULATES, AND PRINTS, THE BOND INDICES AND VALENCIES OF ATOMS
C
C  FOR REFERENCE, SEE "BOND INDICES AND VALENCY", J. C. S. DALTON,
C  ARMSTRONG, D.R., PERKINS, P.G., AND STEWART, J.J.P., 838 (1973)
C
C  ON INPUT
C
C      P = DENSITY MATRIX, LOWER HALF TRIANGLE, PACKED.
C      P  IS NOT ALTERED BY BONDS.
C
-----
      WRITE(8,10)
10  FORMAT(//20X,'BOND ORDERS AND VALENCIES',//)
      K=0
      DO 20 I=1,NORBS
          DO 20 J=1,I
              K=K+1
              B(I,J)=P(K)
20  B(J,I)=P(K)
      IJ = 0
      DO 60 I=1,NUMAT
          L=NFIRST(I)
          LL=NLAST(I)
          DO 40 J=1,I
              IJ = IJ + 1
              K=NFIRST(J)
              KK=NLAST(J)
              X=0.0
              DO 30 IL=L,LL
                  DO 30 IH=K, KK
30          X=X+B(IL,IH)*B(IL,IH)
40          BONDAB(IJ)=X
              X=-BONDAB(IJ)
              DO 50 J=L,LL
50          X=X+2.D0*B(J,J)
              BONDAB(IJ)=X
60  CONTINUE

```

```
CALL VECPR( BONDAB, NUMAT)
```

```
*
*KCM - THE ATOMIC GROUP VALENCY IS CALCULATED.
*
```

```
CALL VALENCY
RETURN
END
```

```
=====
*KCM - THIS SUBROUTINE IS ADDED ON THE MOPAC TO CALCULATE THE
*KCM ATOMIC GROUP VALENCY AND OTHER GENERALIZED INDICES.
```

```
SUBROUTINE VALENCY
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
REAL*8 IG1G2(50)
CHARACTER*1 ICH(50),STAR
DATA STAR/'*'/
INCLUDE 'SIZES'
```

```
C-----
PARAMETER (NATMS2=MAXPAR*MAXPAR-MAXORB*MAXORB)
DIMENSION PIAB(NUMATM,NUMATM),NAG(50),NEG(50,50),VALGR(50)
COMMON /MOLKST/ NUMAT,NAT(NUMATM),NFIRST(NUMATM),NMIDDLE(NUMATM),
1 NLAST(NUMATM), NORBS, NELECS, NALPHA, NBETA,
2 NCLOSE, NOPEN, NDUMY, FRACT
COMMON /SCRACH/ B(MAXORB,MAXORB), BONDAB(NATMS2)
```

```
C-----
C
C CALCULATES, AND PRINTS THE ATOMIC GROUP VALENCIES AND THE
C GENERALIZED ATOMIC GROUP INDICES.
```

```
C
C FOR REFERENCE, SEE "MOLECULAR INVARIANTS: ATOMIC GROUP VALENCY",
C MUNDIM, K.C., GIAMBIAGI, M., AND GIAMBIAGI, M.S.,
C IL NUOVO CIMENTO, VOL. 12D, (1990) 765.
```

```
C
C ON INPUT
```

```
C BONDAB = WIBERG INDEX, LOWER HALF TRIANGLE, PACKED.
C BONDAB IS NOT ALTERED BY VALENCY
C NEG(I,J) CONTAIN THE ELEMENTS OF EACH GROUP
C NG = NUMBER OF GROUPS
C NE = NUMBER OF ELEMENTS IN EACH ATOMIC GROUP
```

```
C ON OUTPUT
```

```
C PIAB(I,J) CONTAIN THE IAB INDICES
C VALGR(I,J) CONTAIN THE ATOMIC GROUP VALENCY
```

```
C-----
C
2000 FORMAT(I4)
2100 FORMAT(I4,A,1X,30I3)
2200 FORMAT(///,10X,'ATOMIC GROUP ',5X,' VALENCY ',
* 5X,'ELEM. IN EACH GROUP',/)
2210 FORMAT(///,10X,' SEQUENY ',5X,'ATM. GROUP INDEX ',
* 5X,'GRUPOS (G1 - G2)',/)
2300 FORMAT(14X,I3,12X,F12.7,8X,6I3,4(/,49X,6I3))
2310 FORMAT(14X,I3,12X,F12.7,14X,2I5)
```

```

C
  K=0
  DO 100 I=1,NUMAT
    DO 100 J=1,I
      K = K + 1
      PIAB(I,J)=BONDAB(K)
100     PIAB(J,I)=BONDAB(K)
C
  ZERO=0.0D0
  READ(1,2000) NG
  DO 150 IG=1,NG
    READ(1,2100) NE, ICH(IG), (NEG(K,IG), K=1, NE)
    NAG(IG) = NE
150  CONTINUE

```

```

C
C
C-----
C

```

THE ATOMIC GROUP VALENCY IS AT CALCULATED.

```

C
  WRITE(8,2200)
  DO 500 IG=1,NG
    SUM = ZERO
    NE = NAG(IG)
    DO 400 II=1,NE
      I=NEG(II,IG)
      DO 300 J=1,NUMAT
        DO 200 KK=1,NE
          K=NEG(KK,IG)
          IF(J.EQ.K) GO TO 300
200        CONTINUE
          SUM = SUM + PIAB(I,J)
300        CONTINUE
400        CONTINUE
    VALGR(IG)=SUM
    WRITE(8,2300) IG, SUM, (NEG(KN,IG), KN=1, NE)
500  CONTINUE

```

```

C
C

```

```

  WRITE(8,2210)
  ITOT = NG*(NG-1)/2
  IF(NG.EQ.2) ITOT = 2
  KCONT = 0
  DO 655 IG=1,ITOT-1
    IF(STAR.NE.ICH(IG)) GO TO 655
    NE1 = NAG(IG)
    DO 650 JG=IG+1,ITOT
      IF(STAR.NE.ICH(JG)) GO TO 650
      SUMIG = ZERO
      NE2 = NAG(JG)
      DO 620 I=1,NE1
        II = NEG(I,IG)
        DO 610 J=1,NE2

```

```
                JJ = NEG(J,JG)
                SUMIG = SUMIG + PIAB(II,JJ)
610             CONTINUE
620             CONTINUE
                KCONT = KCONT + 1
                IG1G2(KCONT) = SUMIG
                WRITE(8,2310) KCONT,SUMIG,IG,JG
650             CONTINUE
655 CONTINUE
                RETURN
                END
```

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Gillispie, C.C., "Dictionary of Scientific Biography", vol. XV-suppl.I, ed. Charles Scribner's Sons. New York (1980).
- (2) - Grassmann, H.G., "Die Ausdehnungslehre", ed. Otto Wigand, Leipzig (1844).
- (3) - Lang, S., "Algebra", 2. ed. Addison-Wesley, London 1984.
- (4) - Mundim, K.C., em "Tese de Mestrado" - UnB Brasília (1982)
- (5) - Lima, E.L. "Álgebra Exterior", 9^o Colóquio Bras. Mat., ed. IMPA (1973)-Rio de Janeiro.
- (6) - Slater, J.C., Phys. Rev. 35 (1929) 210.
- (7) - Dirac, P.A.M., Proc. Roy. Soc. (London) A114 (1927) 243.
- (8) - Berezin, F.A., Theor. Math. Phys. 6 (1971) 194.
- (9) - Berezin, F.A. e Marinov, M.S., Annals Phys. 104 (1977) 336.
- (10) - Schwinger, J., Phys. Rev. 82 (1951) 914.
- (11) - Matthews, P.T. e Salam, A., Nvo. Cim. 2 (1955) 120.
- (12) - Finkelstein, R. e Villasante, M., Phys. Rev. D33 (1986) 1666.
- (13) - Bao Cheng-Guang, Nucl. Phys. A425 (1984) 12.
- (14) - Casalbuoni, R., Nvo. Cim. 33A (1976) 389.
- (15) - Ohnuki, Y. e Kashiwa, T., Prog. Theor. Phys. 60 (1978) 548.
- (16) - Mundim, K.C., J. Phys. (France) 50 (1989) 11.

- (17) - Grudzinks, H. "Density Matrices and Density Functional" (1987), pag. 89, Eds. Erdhal e V.H. Smith (D. Reidel Publ. Company).
- (18) - Pitanga, P., Giambiagi, M. e Giambiagi, M.S., Chem. Phys. Letters. 128 (1986) 411.
- (19) - Mayer, I., Int. J. Quantum Chem. 23 (1983) 341.
- (20) - Giambiagi, M.S., Giambiagi, M. e Jorge, F.E., Z. Naturforsch. 39 (1984) 1259.
- (21) - Wiberg, K., Tetrahedron 24 (1968) 1083.
- (22) - Kutznetov, V.I., "Theory of Valency in Progress", Mir Publ. Moscow (1980), cap. 1.
- (23) - Williamson, A., J. Chem. Soc. 4 (1852) 353.
- (24) - Kekulé, A., Ann. 101 (1857) 129.
- (25) - Kekulé, A., Ann. 104 (1857) 200.
- (26) - Couper, A., Phil. Mag. 16 (1858) 104.
- (27) - Hoffmann, A.W., "Introduction to Modern Chemistry", Oxford University Press, London (1865).
- (28) - Kekulé, A., Z. Chem. 3 (1867) 214.
- (29) - Wichelhaus, G., Ann. suppl. Bd. VI (1868) 257-280.
- (30) - Russel, C., "The History of Valency", Pergamon Press Oxford (1971).
- (31) - Ostwald, C.W., "Principles of Chemistry", Mir Publ. Moscow (1910).
- (32) - Armstrong, D.R., Perkins, P.G. e Stewart, J.J.P., J. Chem. Soc. (Dalton) (1973) 838.

- (33) - Borisova, N.P. e Semenov, S.G., Vestn.Leningr.Univ.16 (1973) 119.
- (34) - Mundim, K.C., Giambiagi, M. e Giambiagi, M.S., Nvo. Cim. 12D (1990) 765 e um "preprint" CBPF-NF-015/88.
- (35) - Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., Gempel, D.R. e C.D. Heymann, C.D., J. Chim. Phys. 72 (1975) 15.
- (36) - Flegg, R.H. e Harcourt, R.D., J. Mol. Structure (THEOCHEM) 164 (1988) 67.
- (37) - Fernández-Alonso, J.I., " Quantum Mechanics of Molecular Conformations" (cap. 2),ed. B. Pullman, Wiley, Bristol (1976).
- (38) - Allinger, N.L. e Freiberg, L.A., J. Am. Chem. Soc. 82 (1962) 370.
- (39) - Allinger, N.L. e Hu, S.E., J. Org. Chem. 27 (1962) 3412.
- (40) - Eliel, E.L. e Schroeter, S.H., J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5031.
- (41) - Bentrude, W.G., Yee, K.C., Bertrande, R.D. e Grant, D.M., J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 797.
- (42) - Matsuura,H., Hiraishi, M. e Miyazawa,T., Spectrochim. Acta 28A (1972) 2299.
- (43) - Durig, J.R., Hardin, J.A., Phan, H.V. e Little, T.S., Spectrochim. Acta 45A (1989) 1239.
- (44) - Mido, Y. Mizuno, H., Suzuki, T. e Okuno, T. , Spectrochim. Acta 42A (1986) 807.

- (45) - Dempster, A.B., Price, K. e Sheppard, N., Spectrochim. Acta 27A (1971) 1563.
- (46) - Gaufes, R. e Routh, P., J. Mol. Struct. 10 (1971) 295.
- (47) - Benedetti, E. e Cecilli, P., Spectrochim. Acta 28A (1972) 1007.
- (48) - Shimanouchi, T. e Abe, Y., J. Polymer Sci. 26A (1968) 1419.
- (49) - Kojina, T., J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 364.
- (50) - Kojima, T., J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 1264.
- (51) - Orville-Thomas, W.J., "Internal Rotation in Molecules", Wiley, New York (1974).
- (52) - Pitzer, R.M., J. Chem. Phys. 39 (1963) 1995.
- (53) - Wiberg, K.B. e Murcko, M.A., J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 8029.
- (54) - Clementi, E. e Davis, D.R., J. Chem. Phys. 45 (1966) 2593.
- (55) - Pedersen, L. e Morokuma, K., J. Chem. Phys. 46 (1967) 3941.
- (56) - Fink, W.H. e Allen, L.C., J. Chem. Phys. 46 (1967) 2261.
- (57) - Fink, W.H. e Allen, L.C., J. Chem. Phys. 46 (1967) 2276.
- (58) - Palke, W. e Pitzer, R.M., J. Chem. Phys. 46 (1967) 3948.
- (59) - Veillard, A., Theoret. Chim. Acta 5 (1966) 413.

- (60) - Fink, W.H., Pan, D.C e Allen, L.C., J.Chem. Phys. 47 (1967) 895.
- (61) - Wagner, E.L. , Theoret. Chim. Acta 23 (1971) 115.
- (62) - Veillard, A. , Theoret. Chim. Acta 18 (1970) 21.
- (63) - Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.v.R. e Pople, J.A., "Ab-initio Molecular Orbital Theory", (pag.261) John Willey & Sons, New York (1986).
- (64) - Payne, W.J. e Allen, L.C., em " Modern Theoretical Chemistry ", H.F. Shaffer III (vol.4, cap.2), Plenum Press, New York (1977).
- (65) - Cremer, D. , J. Chem. Phys. 69 (1978) 4440.
- (66) - Block, R. e Jansen, L. , J. Chem. Phys. 82 (1985) 3322.
- (67) - Bair, R.A. e Goddard III, W.A., J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2719.
- (68) - Otto, P. e Ladik, J., Int. J. Quantum Chem. 22 (1982) 169.
- (69) - Rios, M.A. e Rodriguez, J., J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 204 (1990) 137.
- (70) - Pedrosa, M.S., "Tese de mestrado" - UnB Brasília (1987)
- (71) - Sieiro, C., Fernández-Alonso, J.I. e Gonzalez-Díaz , Anal. Quim. 71 (1975) 462.
- (72) - Gordon, M.S. e Neubauer, L. , J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 5690.
- (73) - Rauk, A., Andose, J.D., Frick, W.G., Tang, R. e Mislw, K., J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 6507.

- (74) - Fischer, H. e Kollmar, H. , Theoret. Chim. Acta 16
(1970) 163.
- (75) - Allen, L.C. , Chem. Phys. Letter 2 (1968) 597.
- (76) - Leibovici, C , J. Mol. Struct. 10 (1971) 333.
- (77) - Robinet, G., Crasnier, F., Labarre, J.-F. e Leibovici, C.
Theoret. Chim. Acta 25 (1972) 259.
- (78) - Robinet, G., Leibovici, C , e Labarre, J.-F. , Chem.
Phys. Lett. 15 (1972) 90.
- (79) - Crasnier, F., Labarre, J.-F. e Leibovici, C , J. Mol.
Struct. 14 (1972) 405.
- (80) - Robinet, G., Leibovici, C , e Labarre, J.-F. , Theoret.
Chim. Acta 26 (1972) 257.
- (81) - Leibovici, C , J. Mol. Struct. 18 (1973) 303.
- (82) - Koehler, H.J. , Z. Chem. 13 (1973) 157.
- (83) - Koehler, H.J. , Z. Chem. 12 (1972) 196.
- (84) - Mundim, K.C. e Pedrosa, M.S. (a publicar).
- (85) - Gordon, M.S. , J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 3122.
- (86) - Clementi, E. e Popkie, H. , J. Chem. Phys. 57 (1972)
4870.
- (87) - Corongiu, G. e Clementi, E. , Gazzeta Chim. Italiana
108 (1978) 273.
- (88) - Musso, G.F. e Magnasco, V., Chem. Phys. Letters. 23
(1973) 79.
- (89) - Franchini, R.F. e Vergani, C. , Theoret. Chim. Acta
13 (1969) 46.

- (90) - Veillard, A., em "Quantum Mechanics of Molecular Conformations" (cap. 1, pag.38,39,60), ed. B. Pullman, Wiley, Bristol (1976).
- (91) - Davidson, R.B. e Allen, L.C. , J. Chem. Phys. 55 (1971) 519.
- (92) - Winnewisser, G., Winnewisser, M. e Gordy, M., J. Chem. Phys. 49 (1968) 3465
- (93) - Stevens, R.M. , J.Chem. Phys. 52 (1970) 1397.
- (94) - Hunt, R.H., Leacock, R.A., Peters, C.W. e Hecht, K.T. , J. Chem. Phys. 42 (1965) 1931.
- (95) - Dunning, T.H. e Winter, N.W. , Chem. Phys. Letters 11 (1971) 194.
- (96) - Cheney, B.V. e Christoffersen, R.E., J. Chem. Phys. 56 (1972) 3503.
- (97) - Jorgensen, W.L. e Allen, L.C., J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 567.
- (98) - Jesaitis, R.G., Theoret. Chim. Acta 32 (1973) 71.
- (99) - Durig, J.R., Carreira, L.A. e Odom, J.D., J. Am. Soc. 96 (1974) 2688.
- (100) - Radom, L., Baker, J., Gill, P.M.W., Nobes, R.H. e Riggs, N.V., J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 126 (1985) 271.
- (101) - Radom, L., Hehre, W.J. e Pople, J.A., J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2371.
- (102) - Nishikawa, T., Itoh, T. e Shimoda, K., J. Chem. Phys. 23 (1955) 1735.

- (103)- Kwan, Y.Y., e Dennison, D.M., J. Mol. Spectrosc. **43**
(1972) 291.
- (104)- Wood, M.H., Chem. Phys. Letters **24** (1974) 239.
- (105)- Lifschitz, A., Bauer, S.H. e Resler, E.L., J. Chem.
Phys. **38** (1963) 2056.
- (106)- Berthier, G., Int. J. Quantum Chem. **19** (1981) 985.
- (107)- Julg, A., Int. J. Quantum Chem. **26** (1984) 709.
- (108)- Dunitz, J.D. e Seiler, P., J. Am. Chem. Soc. **105**
(1983) 7956.
- (109)- Kunze, K.L. e Hall, M.B., J. Am. Chem. Soc., **109** (1987)
7617.
- (110)- Gribov, L.A. e Reichstat, M.M., J. Mol. Structure
(THEOCHEM) **39A** (1984) 121.
- (111)- Halgren, T.A., Brown, L.D., Kleier, D.A., e Lipscomb,
W.N., J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 6793.
- (112)- Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., e Mundim, K.C., Struct.
Chem. **1** (1990) 423.
- (113)- Chirgwin, B.H. e Coulson, C.A., Proc. Roy. Soc. London
201A (1950) 196.
- (114)- Giambiagi, M.S., Giambiagi, M. e Pitanga, P., Chem.
Phys. Lett. **129** (1986) 367.
- (115)- Brillouin, L., " Les Tenseurs en mécanique et en
élasticité ", Masson - Paris (1949)
- (116)- Trindle, C. J., Am. Chem. Soc. **91** (1969) 219.
- (117)- Sutton, L.E., "Tables of interatomic distances", Chem.
Soc. - London (1958).

- (118)- Harcourt, R.D., J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 8060.
- (119)- Harcourt, R.D., J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 5195.
- (120)- Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., Pires, J.M. e Pitanga, P.
J. Mol. Structure (THEOCHEM) 180 (1988) 223.
- (121)- Emsley, J., Jones, D.J., Miller, J.M., Overill, R.E. e
Waddilove, R.A., J. A. Chem. Soc. 103 (1981) 24.
- (122)- Kraener, W.P. e Dieckersen, G.H.F., Chem. Phys. Lett. 5
(1970) 463.
- (123)- Dieckersen, G.H.F., von Niessen, W. e Kraemer, W.P.,
Theoret. Chim. Acta 31 (1973) 205.
- (124)- Emsley, J., Hoyte, O.P.A. e Overill, R.E., J. Am. Chem.
Soc. 100 (1978) 3303.
- (125)- Roos, B.O., Kraemer, W.P. e Dieckersen, G.H.F., Theoret.
Chim. Acta 42 (1978) 77.
- (126)- Yamabe, S., Kitaura, K. e Nishimoto, K., Theoret. Chim.
Acta 47 (1978) 111.
- (127)- Dieckersen, G.H.F. e Kraemer, W.P., Chem. Phys. Lett. 6
(1970) 419.
- (128)- Dieckersen, G.H.F., Theoret. Chem. Acta 21 (1971) 335.
- (129)- Smith, D.F., J. Mol. Spectr. 3 (1959) 473.
- (130)- Paoloni, L. "Enciclopedia internazionale di chimica",
Pem, Roma (1972)
- (131)- Emsley, J., Hoyte, O.P.A. e Overill, R.E., J. Chem. Soc.
Comm. (1977) 225.
- (132)- Bouma, W.J. e Radom, L., Chem. Phys. Lett. 64 (1979)
216.

- (133)- Emsley, J. e Hoyte, R.E., Chem. Phys.Lett. 64 (1979) 616
- (134)- Minyaev, R.M. e Pavlov, V.I., J. Mol. Structure
(THEOCHEM) 92 (1983) 205.
- (135)- Pires, J.M., Giambiagi, M.S. e Giambiagi, M., J. Mol.
Struct. (THEOCHEM) 228 (1991) 305.
- (136)- Flegg, R.H. e Harcourt, R.D., J. Mol. Structure
(THEOCHEM) 164 (1988) 67.
- (137)- Hobza, P. Mulder, F. e Sandorfy, C., J. Am. Chem. Soc.
104 (1982) 925.
- (138)- Mezey, P.G., Del Re, G., Otto, P., Suhai, S. e Ladik, J.,
Int. J. Quantum Chem. 21 (1982) 677.
- (139)- Gordon, M.S., Tallman, D.E., Monroe, C., Steinbach, M.
e Armbrust, J., J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1326.
- (140)- Pitanga, P. e Mundim, K.C., (1988) "preprint" CBPF-
NF-018/88.
- (141)- Nalewajski, R.F. e Parr, R., J.Chem.Phys. 77 (1982) 399.
- (142)- Nalewajski, R.F. e Capitani, J.F., J.Chem.Phys. 77
(1982) 2514.
- (143)- Nalewajski, R.F. e Konisnki, M., J. Chem. Phys. 88
(1984) 6234.
- (144)- Christoffersen, R.E., Advan. Quantum Chem. 6 (1972) 333.
- (145)- Moffitt, W., Proc. Roy. Soc. (London) A210 (1951) 245.
- (146)- Tully, J.C., Mod. Theoretical Chem. vol. 7, pg 173, ed.
G.A. Segal, Plenum Press, London (1977).
- (147)- Mundim, K.C. e Laforgue, A., C.R. Acad. Sci. Paris
312 II (1991) 1419.

- (148)- Koutecky, J. e Laforgue, A., Int. J. Quant. Chem. **11**
(1977) 505.
- (149)- Giambiagi, M., Giambiagi, M.S. e Pires, J.M., Chem.
Phys. Lett. **152** (1988) 222.
- (150)- Mundim, K.C. e Pires, J.M., QCPE Bull. **8** (1988) 121.

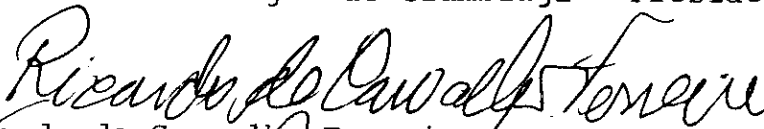
UMA FORMULAÇÃO ALTERNATIVA PARA A TEORIA DOS
ORBITAIS MOLECULARES BASEDA NA ÁLGEBRA
DE GRASSMANN

KLEBER CARLOS MUNDIM

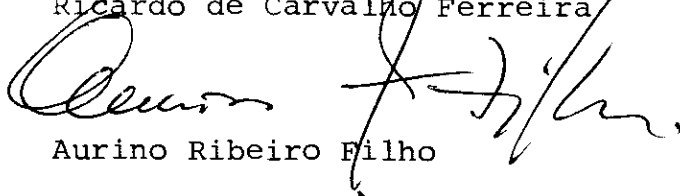
Tese de Doutorado apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:



Myriam Malvina Segre de Giambiagi - Presidente



Ricardo de Carvalho Ferreira



Aurino Ribeiro Filho



Paulo Mascarello Bisch



Sergio Joffily

Rio de Janeiro, 09 de agosto de 1991