

ANTONIO LUIZ DE ALMEIDA

**ESTUDO TEÓRICO *AB INITIO* DA INTERAÇÃO DE  
Fe, Fe<sup>+</sup> E FeCO COM Ar**



Tese de

**MESTRADO**

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

Rio de Janeiro, agosto de 1993

À minha mãe Olga

À minha mãe-avó Maria

A meu avô (*in memoriam*) Odilon

À minha amiga-namorada Rosizinha

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>viii</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Funções de Onda Polieletrônicas e Operadores</b>	<b>4</b>
1.1 O Problema Eletrônico . . . . .	4
1.1.1 Unidades Atômicas . . . . .	5
1.1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	6
1.1.3 A Antissimetria ou Princípio de Exclusão de Pauli . . . . .	8
1.2 Determinantes de Slater, Orbitais e Funções de Base . . . . .	9
1.2.1 Spin-Orbitais e Orbitais Espaciais . . . . .	9
1.2.2 Produtos de Hartree . . . . .	10
1.2.3 Determinantes de Slater . . . . .	11
<b>2 O Método Hartree-Fock</b>	<b>14</b>
2.1 Hartree-Fock para Átomos de Camadas Fechadas . . . . .	15
2.2 As Equações de Roothaan . . . . .	19
2.3 Densidade de Carga . . . . .	21
2.4 Expressão para a Matriz de Fock . . . . .	22
2.5 Ortogonalização das Bases . . . . .	24
2.6 O Método de Campo Auto-Consistente SCF . . . . .	25
2.7 Valor Esperado e Análise de População . . . . .	26

# Lista de Figuras

- Figura 1** - Representação esquemática de um procedimento SCF ..... **66**
- Figura 2** - Curvas de Energia de Interação para  $\text{Fe}^+\text{-Ar}$  calculadas por **(a)** ECP;  
**(b)** todos os elétrons — Hartree-Fock, e **(c)** equação 5.5 ..... **80**

<b>Tabela XII</b>	<b>Expoentes <math>\alpha</math> e Coeficientes de Contração <math>cc</math> do Conjunto de Base Gaussiano para o Ferro .....</b>	<b>64</b>
<b>Tabela XIII</b>	<b>Potencial Efetivo do Caroco Atômico para os Átomos de Argônio e Ferro .....</b>	<b>65</b>
<b>Tabela XIV</b>	<b>Densidade de Carga para FeAr e Fe (em unidades de <math>a_0^{-3}</math>) .....</b>	<b>75</b>
<b>Tabela XV</b>	<b>Densidade de Carga para FeAr<sup>+</sup> e Fe<sup>+</sup> (em unidades de <math>a_0^{-3}</math>) .....</b>	<b>76</b>
<b>Tabela XVI</b>	<b>Populações Atômicas Mulliken 3d e 4s para ArFeCO .....</b>	<b>81</b>
<b>Tabela XVII</b>	<b>Valores de <math>q_{zz}^p(N_i)</math> e <math>q_{zz}^d(N_k)</math> para os elétrons <math>p</math> e <math>d</math> .....</b>	<b>82</b>

Capítulo 5 — Este é o capítulo em que fornecemos as funções de base específicas para os nossos cálculos. Tratamos dos métodos computacionais que usamos para a realização dos cálculos. Fornecemos os resultados e discussões.

Capítulo 6 — Conclusão.

# Capítulo 1

## Funções de Onda Polieletrônicas e Operadores

Neste capítulo consideraremos a estrutura de operadores polieletrônicos (a Hamiltoniana), discutiremos a forma das funções de onda polieletrônicas (Determinantes de Slater e combinações lineares destes determinantes), e introduziremos as idéias básicas da aproximação Hartree-Fock.

### 1.1 O Problema Eletrônico

Nosso principal objetivo é o de encontrar soluções aproximadas<sup>[1]</sup> da equação de Schrödinger não relativista e independente do tempo

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = \epsilon|\Phi\rangle \quad (1.1)$$

Em que  $\mathcal{H}$  é o operador Hamiltoniano para um sistema de núcleo e elétrons, e que pode ser escrita em unidades atômicas para um sistema de  $N$ -elétrons e  $M$  núcleos como

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

Com  $M_A$  sendo a massa do núcleo A e  $m$  a massa do  $i$ -ésimo elétron. Os operadores Laplacianos  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_a^2$  envolvem diferenciações em relação às coordenadas do  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo. O primeiro termo na equação (1.2) é o operador para a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é o operador para a energia cinética do núcleo, o terceiro termo representa a atração Coulombiana elétrons-núcleos; o quarto e quinto termos representam a repulsão dos elétrons e dos núcleos respectivamente.

### 1.1.1 Unidades Atômicas

Definiremos unidades atômicas tendo como base a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Em unidades SI, temos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \epsilon \phi \quad (1.3)$$

Ao fazermos uma mudança de coordenadas da forma  $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$  podemos escrever a equação (1.3) como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = \epsilon \phi' \quad (1.4)$$

A constante diante dos operadores de energia cinética e potencial pode ser fatorada, desde que escolhamos  $\lambda$  tal que

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \epsilon_a \quad (1.5)$$

onde  $\epsilon_a$  é a unidade atômica de energia conhecida como Hartree. Obtemos de (1.5) que

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (1.6)$$

$\lambda = a_0$  donde  $a_0$  é o raio de Bohr que é a unidade atômica de Bohr.

Ao escrevermos

$$\epsilon_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \epsilon \phi' \quad (1.7)$$

e tomarmos  $\varepsilon' = \varepsilon/\varepsilon_\alpha$ , obtemos a equação diferencial

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla'^2 - \frac{1}{r'}\right)\phi' = \varepsilon'\phi' \quad (1.8)$$

que é a equação de Schrödinger em unidades atômicas.

### 1.1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Vamos escrever uma Hamiltoniana para um sistema de elétrons e núcleos interagindo somente por interações Coulombianas, como

$$H = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(Q_{\alpha}, q_i) \quad (1.9)$$

onde  $\frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}$  é um operador de energia cinética de um núcleo de massa  $M_{\alpha}$ ,  $\frac{p_i^2}{2m}$  é o operador de energia cinética para o  $i$ -ésimo elétron de massa  $m$ ,  $Q_{\alpha}$  um conjunto de coordenadas nucleares,  $q_i$  um conjunto de coordenadas eletrônicas.

$$V(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} \quad (1.10)$$

sendo  $V(Q_{\alpha}, q_i)$  uma energia potencial de todo o sistema de elétrons e núcleos consistindo de todas as interações de todos os pares de cargas. O primeiro termo da eq. (1.10) é a soma das interações Coulombianas de todos os pares de elétrons, o segundo termo sendo a soma das interações Coulombianas de todos os pares de núcleos com números atômicos  $Z_{\alpha}$ ,  $Z_{\beta}$ , e o terceiro termo é a soma das interações Coulombianas dos núcleos e elétrons.

É demasiadamente complicado tentar uma solução da equação de Schrödinger com a Hamiltoniana (1.9) mesmo para moléculas simples. A essência da aproximação de Born-Oppenheimer<sup>[2-4]</sup> é a de decompor o problema em uma parte nuclear e outra eletrônica baseando-se para isto na grande disparidade entre a massa dos núcleos e as massas dos elétrons.

Ao se procurar uma solução aproximada para

$$H\Psi(Q_{\alpha}, q_i) = E\Psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (1.11)$$

o procedimento de Born-Oppenheimer consiste dos seguintes passos:

**1º** Assumir que os núcleos são mantidos em posições fixas descritas pelas coordenadas  $Q'_\alpha$ , isto eliminará o termo de energia cinética nuclear na Hamiltoniana (1.9).

**2º** Deve-se, então, resolver a equação de Schrödinger mantendo-se a primeira suposição:

$$\left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(Q'_\alpha, q_i) \right] \psi(Q'_\alpha, q_i) = E'(Q'_\alpha) \psi(Q'_\alpha, q_i) \quad (1.12)$$

em que a função de onda  $\psi(Q'_\alpha, q_i)$  é uma função eletrônica e  $E'(Q'_\alpha)$  é o correspondente auto-valor de energia eletrônica quando os núcleos são mantidos em uma posição fixa para  $Q_\alpha = Q'_\alpha$ .

**3º** Deve-se assumir

$$\Psi(Q_\alpha, q_i) = \psi(Q_\alpha, q_i) v(Q_\alpha) \quad (1.13)$$

em que  $v(Q_\alpha)$  é conhecido como uma função vibracional por depender somente das coordenadas nucleares.

**4º** Devemos substituir (1.13) em (1.11)

$$\begin{aligned} H\psi(Q_\alpha, q_i)v(Q_\alpha) &= E\psi(Q_\alpha, q_i)v(Q_\alpha) = \\ &= \left[ \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(Q_\alpha, q_i) \right] \psi(Q_\alpha, q_i)v(Q_\alpha) \end{aligned} \quad (1.14)$$

**5º** Também assumir que

$$\begin{aligned} \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} \psi(Q_\alpha, q_i)v(Q_\alpha) &= -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \psi(Q_\alpha, q_i)v(Q_\alpha) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} [\psi(Q_\alpha, q_i) \nabla_\alpha^2 v(Q_\alpha) + \nabla_\alpha \psi(Q_\alpha, q_i) \nabla_\alpha v(Q_\alpha) + \\ &+ v(Q_\alpha) \nabla_\alpha^2 \psi(Q_\alpha, q_i)] \approx -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \psi(Q_\alpha, q_i) \nabla_\alpha^2 v(Q_\alpha) = \\ &\psi(Q_\alpha, q_i) \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} v(Q_\alpha) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Esta é a aproximação central na abordagem de Born-Oppenheimer. Sua justificativa deve-se ao fato de  $m/M_\alpha \ll 1$ , o que, de um ponto de vista clássico, implica que as velocidades nucleares são muito pequenas quando comparadas com as velocidades dos elétrons.

Ao substituírmos (1.15) em (1.14) encontramos

$$\psi(Q_\alpha, q_i) \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} v(Q_\alpha) + \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(Q_\alpha, q_i) \right] \psi(Q_\alpha, q_i) v(Q_\alpha) = E \psi(Q_\alpha, q_i) v(Q_\alpha) \quad (1.16)$$

e tomando (1.13) como base vemos, que o segundo termo à esquerda é  $E' \psi(Q_\alpha, q_i) v(Q_\alpha)$ .

Disto então, segue que

$$\left[ \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + E'(Q_\alpha) \right] v(Q_\alpha) = E v(Q_\alpha) \quad (1.17)$$

A equação (1.17) é um resultado importante; ela declara que a função de onda para o movimento nuclear é calculado em um potencial efetivo  $E'(Q_\alpha)$  que é obtido dos auto-valores de energia de um estado eletrônico particular como uma função da posição nuclear.

A forma da função de onda total  $\Psi(Q_\alpha, q_i)$  (1.13) como um produto de  $\psi(Q_\alpha, q_i)$  e  $v(Q_\alpha)$  indica que movimento eletrônico e nuclear podem ser tratados separadamente. Como o movimento eletrônico pode ser considerado como ocorrendo em um campo criado pelo núcleo estacionário, a função de onda eletrônica pode ser estimada com o núcleo em sua posição de equilíbrio. Os auto-valores de energia de um estado eletrônico particular, como uma função da posição do núcleo, fornece o potencial efetivo para o movimento nuclear que é então resolvido como um problema separado.

### 1.1.3 A Antissimetria ou Princípio de Exclusão de Pauli

Para descrevermos um elétron precisamos não somente de três coordenadas espaciais  $\vec{r}$  como também de uma coordenada de Spin  $\omega$ <sup>[5]</sup>. Denotaremos estas quatro coordenadas coletivamente por  $\vec{x}$ , onde

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\} \quad (1.18)$$

A função de onda para um sistema  $N$ -eletrônico é então uma função de  $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$ , ou seja  $\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ . A teoria quântica não-relativista nos fornece duas funções de Spin

$\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  correspondendo ao Spin Up e Down, respectivamente, donde tais funções de Spin deverão ser completas e orto-normais

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (1.19a)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (1.19b)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad (1.20a)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (1.20b)$$

Como o operador Hamiltoniano (1.9) não faz referência ao Spin, simplesmente fazer com que a função de onda dependa do Spin (no caminho descrito) não nos leva a lugar algum, entretanto, uma teoria satisfatória pode ser obtida, ao tomarmos o seguinte princípio adicional sobre a função de onda: Uma função de onda multi-eletrônica deve ser antissimétrica em relação à troca da coordenada  $\vec{x}$  (espacial e de Spin) de cada dois elétrons,

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.21)$$

Esta exigência, algumas vezes chamada princípio de antissimetria é uma exposição geral do princípio de exclusão de Pauli. Devido a ele, a função de onda deve não somente satisfazer a equação de Schrödinger como também deve ser antissimétrica no sentido da equação (1.21).

## 1.2 Determinantes de Slater, Orbitais e Funções de Base

### 1.2.1 Spin-Orbitais e Orbitais Espaciais

Uma função de onda para uma partícula define um orbital e designaremos por orbital-molecular as funções de onda dos elétrons em uma molécula. A distribuição espacial de

um elétron pode ser definida por uma função do vetor posição  $\vec{r}$  designada como sendo um orbital espacial  $\psi_i(\vec{r})$ . Usualmente orbitais moleculares formam um conjunto ortogonal

$$\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (1.22)$$

Quando um conjunto de orbitais espaciais  $\{\psi_i\}$  é completo se pode expandir uma função arbitrária como

$$f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.23)$$

em que os  $a_i$  são coeficientes constantes. Geralmente é preciso que o conjunto seja infinito para ser completo; mas na prática nunca teremos acesso a um conjunto completo mas somente um conjunto finito  $\{\psi_i/i = 1, 2, \dots, K\}$  de  $K$  orbitais. Este conjunto finito somente estende-se em uma certa região do espaço completo, mas podemos, entretanto, descrever resultados como sendo exatos dentro do sub-espaço expandido pelo conjunto finito de orbitais.

Designamos por Spin-orbital  $\chi(\vec{x})$  uma função de onda que descreve tanto a função de Spin quanto a distribuição espacial de um elétron. Ao multiplicarmos um orbital espacial pelas funções de  $\alpha$  ou  $\beta$  podemos formar dois Spin-orbitais diferentes, isto é,

$$\chi(\vec{x}) \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.24)$$

então, com um conjunto de  $K$  orbitais espaciais  $\{\psi_i/i = 1, 2, \dots, K\}$ , pode ser formado um conjunto de  $2K$  spin-orbitais  $\{\chi_i/i = 1, 2, \dots, 2K\}$ . Sendo os orbitais espaciais ortonormais, os spin-orbitais também serão.

### 1.2.2 Produtos de Hartree

O método de Hartree<sup>[6-7]</sup> consiste em se descrever funções de onda para um sistema de  $N$ -elétrons, ou seja, funções de onda  $N$ -eletrônicas. Para tal sistema podemos escrever

uma Hamiltoniana da forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (1.27)$$

onde  $h(i)$  é o operador que descreve a energia cinética e potencial do elétron  $i$ . A equação (1.27) presta-se aos sistemas  $N$ -eletrônicos quando negligenciamos as interações elétron-elétron.

O operador  $h(i)$  terá um conjunto de auto-funções que tomaremos como sendo um conjunto de spin-orbitais  $\{\chi_j\}$

$$h(i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i) \quad (1.28)$$

Como  $\mathcal{H}$  é uma soma de Hamiltonianas mono-eletrônicas, uma função que seja um produto de funções de onda spin-orbitais para cada elétron,

$$\Psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_N) \quad (1.29)$$

é uma auto-função de  $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H}\Psi^{PH} = E\Psi^{PH} = (\varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k)\Psi^{PH} \quad (1.30)$$

com auto-valor  $E$ , que é justamente a soma das energias spin-orbitais de cada spin-orbital que constam em  $\Psi^{PH}$ . Tais funções polieletrônicas define um produto de Hartree com o primeiro elétron sendo descrito pelo spin-orbital  $\chi_i$ , o segundo descrito pelo spin-orbital  $\chi_j$ , etc. O produto de Hartree, no entanto, não satisfaz o princípio de antissimetria.

### 1.2.3 Determinantes de Slater

Procuraremos agora obter funções de onda antissimetrizadas. Consideraremos o caso de dois elétrons em que spin-orbitais  $\chi_i$  e  $\chi_j$  sejam ocupados. Ao colocarmos o elétron-1 em  $\chi_i$  e o elétron-2 em  $\chi_j$ , obtemos

$$\Psi_{12}^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \quad (1.31)$$

Ao contrário, se o elétron-1 se encontrar em  $\chi_j$  e o elétron-2 em  $\chi_i$ , obtemos

$$\Psi_{21}^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_2)\chi_j(\vec{x}_1) \quad (1.32)$$

Vê-se que cada um destes produtos de Hartree distingue os elétrons, entretanto podemos obter uma função de onda que não distingue os elétrons e que satisfaça as exigências do princípio de antissimetria ao tomarmos a combinação linear dos dois produtos de Hartree, anteriores, como

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-\frac{1}{2}} (\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) - \chi_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_2)) \quad (1.33)$$

Em que  $2^{-\frac{1}{2}}$  é um fator de normalização. O sinal negativo assegura que  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  é antissimétrica em relação à troca das coordenadas dos elétrons-1 e 2. Se vê claramente que

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) \quad (1.34)$$

Vemos também da eq. (1.33) que a função de onda anula-se se ambos os elétrons ocuparem o mesmo spin-orbital ( $i = j$ ). Assim, a condição obrigatória de antissimetria imediatamente nos conduz à declaração visual do princípio de exclusão de Pauli que nos informa que não mais que um elétron pode ocupar o mesmo spin-orbital.

A função de onda antissimétrica da eq. (1.33) pode ser reescrita como um determinante, ou seja

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \quad (1.35)$$

que é conhecido como determinante de Slater para um sistema  $N$ -eletrônico. A generalização da eq. (1.35) é

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.36)$$

O fator  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  é um fator de normalização. Este determinante de Slater tem  $N$ -elétrons ocupando  $N$  spin-orbitais  $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$  sem especificar qual elétron está em que orbital. Trocar as coordenadas de dois elétrons corresponde a trocar duas linhas do determinante de Slater, que troca o sinal do determinante. Com isto o determinante de Slater salda a exigência do princípio de antissimetria. Também se dois elétrons ocupam o mesmo spin-orbital, isto corresponde a duas colunas iguais do determinante, o que torna o determinante nulo. Disto se vê que o determinante de Slater preserva o princípio de exclusão de Pauli.

O determinante de Slater freqüentemente é escrito na forma que inclua a constante de normalização e que mostre somente os elementos diagonais do determinante

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i) = |\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_N)\rangle \quad (1.37)$$

Se for determinado que os elétrons estejam sempre classificados na ordem  $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$ , então podemos escrever a equação anterior como

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = |\chi_i\chi_j \dots \chi_k\rangle \quad (1.38)$$

Nesta forma de escrita a propriedade de antissimetria do determinante de Slater é

$$|\dots \chi_m \dots \chi_n \dots\rangle = -|\dots \chi_n \dots \chi_m \dots\rangle \quad (1.39)$$

# Capítulo 2

## O Método Hartree-Fock

A base do formalismo de Hartree-Fock consiste em aproximar a função de onda total do sistema por um produto antissimetrizado de funções monoelétrônicas (chamado determinante de Slater). Esta função satisfaz o princípio de Pauli e é antissimetrizada em relação à troca de coordenadas espaciais e de Spin de dois elétrons<sup>[8]</sup>.

O método Hartree-Fock pode ser aplicado a átomos (íons) como também a elétrons numa molécula ou sólido. Limitaremos nossa discussão ao estado de um átomo ou íon que possui  $N$ -elétrons.

Indiquemos por  $E_o$  a energia do estado fundamental do sistema. De acordo com o método variacional, temos

$$E_o \leq E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (2.1)$$

Sendo  $\Phi$  uma função arbitrária que escolhemos ser normalizada à unidade

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \quad (2.2)$$

No método Hartree-Fock a função de onda  $\Phi^{* [9]}$  é um determinante de Slater, tal

que

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\beta(q_1) & \cdots & \psi_\nu(q_1) \\ \psi_\alpha(q_2) & \psi_\beta(q_2) & \cdots & \psi_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_\alpha(q_N) & \psi_\beta(q_N) & \cdots & \psi_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

onde os  $\psi_\lambda(q_i)$  são os spin-orbitais das partículas  $i = 1, 2, \dots$ . Os  $\alpha, \beta, \dots, \nu$ , denotam um conjunto de números quânticos  $(n, l, m_l, m_s)$ .

Requeremos também que todos os spin-orbitais sejam ortonormal, ou seja,

$$\langle \psi_\mu | \psi_\lambda \rangle = \int \psi_\mu^*(q) \psi_\lambda(q) dq = \delta_{\lambda\mu} \quad (2.4)$$

onde o símbolo  $\int dq$  implica uma integração sobre as coordenadas espaciais e uma soma sobre as coordenadas de spin.

O determinante (2.3) se aplica a sistemas de camadas fechadas; nos casos de átomos com camadas parcialmente cheias, a função de onda total é geralmente descrita como uma combinação linear de funções determinantis.

## 2.1 Hartree-Fock para Átomos de Camadas Fechadas

Definimos Spin-Orbitais

$$\chi_i(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_j(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.5)$$

e estados fundamentais para camadas fechadas

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \dots \chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \dots \psi_a\bar{\psi}_a \dots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (2.6)$$

Uma equação de auto-valor da forma

$$f(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i\chi_i(\vec{x}_1) \quad (2.7)$$

conhecida como equação de Hartree-Fock é o fundamento matemático para o processo auto-consistente ou iterativo para resolver problemas em química quântica.

O passo para definirmos uma equação de Hartree-Fock para átomos com camadas fechadas consiste na montagem de uma equação de auto-valor espacial onde cada orbital molecular espacial  $\{\psi_a | a = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}\}$  é duplamente ocupado.

Faremos nosso desenvolvimento matemático assumindo uma função de spin  $\alpha$  para o nosso spin-orbital já que resultado idêntico será obtido ao se assumir  $\beta$ . Com isto vamos escrever a equação (2.7) como

$$f(\vec{x}_1)\psi_j(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.8)$$

em que  $\varepsilon_i \equiv \varepsilon_j$ .

Multiplicando por  $\alpha^*(\omega_1)$  do lado esquerdo de (2.8) e integrando em todos os spins obtemos

$$\left[ \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\vec{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}_1) \quad (2.9)$$

Definimos  $f(\vec{x}_1)$  como

$$f(\vec{x}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_c^N \int d\vec{x}_2 \chi_c^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(\vec{x}_2) \quad (2.10)$$

Com

$$h(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$  e  $r_{1A}$  é a distância do elétron 1 com relação ao núcleo  $A$ .  $\mathcal{P}_{12}$  sendo um operador que troca a coordenada 2 pela 1, ou vice-versa, nos estados eletrônicos.

Desta forma, escrevemos (2.9) como:

$$\begin{aligned} \left[ \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\vec{x}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\vec{r}_1) &= \left[ \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(\vec{r}_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\vec{r}_1) + \\ &+ \left[ \sum_c^N \int d\omega_1 d\vec{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_c(\vec{x}_2) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(\vec{r}_1) = \\ &= \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.11)$$

em que  $f(\vec{x}_1)$  é conhecido como operador de Fock.

O operador de Fock  $f(\vec{r}_1)$  para camadas fechadas definido como

$$f(\vec{r}_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(\vec{x}_1) \alpha(\omega_1) \quad (2.12)$$

Então

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) &= h(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) + \sum_c \int d\omega_1 d\vec{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\vec{x}_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\vec{r}_1) - \\ &- \sum_c \int d\omega_1 d\vec{x}_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_c(\vec{x}_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\vec{r}_2) = \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Agora, se temos uma camada-fechada a soma sobre os spin-orbitais ocupados inclui uma soma sobre a função de spin  $\alpha$  e a função de spin  $\beta$  e com isto

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}) &= h(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) \\ &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\vec{r}_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\vec{r}_2) \alpha(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\vec{r}_1) \\ &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\vec{r}_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\vec{r}_2) \beta(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(\vec{r}_1) \\ &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\vec{r}_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\vec{r}_1) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\vec{r}_2) \\ &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\vec{r}_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(\vec{r}_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\vec{r}_1) \beta(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(\vec{r}_2) = \\ &= \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Devido à ortogonalidade dos spins o último termo em (2.14) desaparece. Isto reflete o fato que há somente uma interação de troca entre os elétrons de spins paralelos.

Vemos também que os dois termos de Coulomb são iguais e portanto obtemos

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) &= h(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) + \left[ 2 \sum_c^{N/2} \int d\vec{r}_2 \psi_c^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_c(\vec{r}_2) \right] \psi_j(\vec{r}_1) \\ &- \left[ \sum_c^{N/2} \int d\vec{r}_2 \psi_c^*(\vec{r}_2) r_{21}^{-1} \psi_j(\vec{r}_2) \right] \psi_c(\vec{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Neste ponto, podemos escrever o operador Hartree-Fock para camadas-fechadas na forma

$$f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_2) (2 - \mathcal{P}_{12}) r_{12}^{-1} \psi_a(\vec{r}_2) \quad (2.16)$$

ou equivalentemente como

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (2.17)$$

onde para camadas fechadas definimos os operadores de Coulomb e de troca respectivamente, como

$$J_a(1) = \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \quad (2.18)$$

$$K_a(1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(1) \right] \quad (2.19)$$

A equação Hartree-Fock espacial para camadas fechadas é então

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j \psi_j(1) \quad (2.20)$$

A energia Hartree-Fock para o determinante de camadas fechadas, usando  $|\Psi_o\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots \psi_a \bar{\psi}_a \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle$ , é

$$E_o = \langle \Psi_o | f(1) | \Psi_o \rangle = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab} \quad (2.21)$$

$$h_{aa} = \int d\vec{r}_1 \psi_a^*(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_1)$$

$$J_{ab} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 r_{12}^{-1} |\psi_b(\vec{r}_2)|^2$$

$$K_{ab} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_b^*(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2)$$

Se adicionarmos a repulsão dos núcleos à energia eletrônica  $E_o$  obtemos a energia total do sistema, que é a de maior interesse particularmente na determinação de estruturas visto que a geometria de equilíbrio de uma molécula ocorre quando  $E_{TOT}$  é um mínimo.

## 2.2 As Equações de Roothaan

Na seção anterior realizamos um trabalho fundamentado na eliminação das funções de spin nos spin-orbitais o que torna os cálculos dos orbitais moleculares Hartree-Fock equivalentes ao problema de se resolver a equação integro-diferencial espacial

$$f(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.22)$$

Ao se introduzir um conjunto de funções de base espacial previamente conhecidas converte-se a equação integro-diferencial em um conjunto de equações algébricas resolvíveis por técnicas matriciais padrão. Com isto a solução da eq. (2.22) torna-se mais ao nosso alcance, e esta foi a contribuição de Roothaan<sup>[10]</sup> para a solução da eq. (2.22).

Para os nossos propósitos introduz-se um conjunto de  $K$  funções de base conhecidas  $\{\phi_\mu(\vec{r})/\mu = 1, 2, \dots, K\}$  e expande-se linearmente os orbitais moleculares, como:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1} C_{\mu i} \phi_\mu, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.23)$$

onde necessitamos somente que  $\{\phi_\mu\}$  seja um conjunto de funções conhecidas. Vemos da eq. (2.23) que calcular os orbitais moleculares Hartree-Fock reduz ao problema de calcular o conjunto de coeficientes  $C_{\mu i}$ .

Ao substituirmos a eq. (2.23) na eq. (2.22) e também usando o índice  $\nu$ , obtemos

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) \quad (2.24)$$

Transformamos também a equação integro-diferencial em uma equação matricial ao multiplicarmos a eq. (2.24) por  $\phi_\mu^*(1)$  e integrarmos em todo espaço, ou seja,

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (2.25)$$

e com isto definimos duas matrizes. Definimos a matriz de sobreposição  $\mathbf{S}$  como

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (2.26)$$

como uma matriz Hermitiana  $K \times K$  (real e simétrica).

Embora assumindo-se o conjunto  $\{\phi_\mu\}$  como normalizados e linearmente independentes, em geral não são ortogonais e por isto os elementos de matriz de  $\mathbf{S}$  são  $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ , isto é, os elementos diagonais de  $\mathbf{S}$  são unitários e os elementos não diagonais são números menores que a unidade. Como, também a matriz  $\mathbf{S}$  é hermitiana, ela pode ser diagonalizada por uma matriz unitária.

Também definimos a matriz de Fock  $\mathbf{F}$  como

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad (2.27)$$

também como uma matriz Hermitiana  $K \times K$  (usualmente real e simétrica).

Podemos agora escrever a equação de Hartree-Fock (2.25) como

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.28)$$

Estas são as equações de Roothaan que podem ser escritas mais compactamente como a equação matricial

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.29)$$

em que  $\mathbf{C}$  é uma matriz  $K \times K$  dos coeficientes de expansão  $C_{\mu i}$  escrita como

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é a matriz diagonal das energias orbitais  $\varepsilon_i$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \mathbf{0} & & \\ & & \varepsilon_2 & \\ & \mathbf{0} & & \ddots \\ & & & & \varepsilon_k \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Notamos de (2.30) e (2.31) que os orbitais moleculares são descritos pelas colunas de  $\mathbf{C}$ , isto é, os coeficientes descrevendo  $\psi_1$  estão na primeira coluna de  $\mathbf{C}$ , os que descrevem  $\psi_2$  estão na segunda coluna de  $\mathbf{C}$ , etc.

## 2.3 Densidade de Carga

Descrevemos uma molécula de camadas fechadas por uma função de onda representada por um único determinante em que cada orbital molecular  $\psi_a$  contém dois elétrons. Definimos a densidade de carga total de tal molécula por

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2 \quad (2.32)$$

A integral desta densidade de carga é justamente o número de elétrons

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \int d\vec{r} |\psi_a(\vec{r})|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (2.33)$$

Essas equações mostram que a densidade de carga total (para um único determinante) é justamente a soma das densidades de carga dos elétrons.

Ao introduzirmos a eq. (2.23), ou seja, a expansão de orbitais moleculares na expressão (2.32) para a densidade de carga encontramos

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\vec{r}) \psi_a(\vec{r}) = \\ &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_\nu C_{\nu a}^* \phi_\nu^*(\vec{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\vec{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu^*(\vec{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu^*(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde definimos uma matriz densidade como

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.35)$$

Da equação (2.34) vemos que com um conjunto de funções de base conhecida  $\{\phi_\mu\}$  a matriz  $P$  especifica completamente a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ . Tal densidade de carga está diretamente relacionada com os coeficientes de expansão  $C$  dado por (2.35), e podemos caracterizar os resultados de cálculos Hartree-Fock para camadas-fechadas por  $C_{\mu i}$  ou por  $P_{\mu\nu}$ .

## 2.4 Expressão para a Matriz de Fock

O operador de Fock

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (2.36)$$

Quando escrito através de uma representação matricial é usualmente chamado de matriz de Fock  $F$ . Na base  $\{\phi_\mu\}$  podemos escrever

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \\ &= H_{\mu\nu} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$(\mu\nu|aa) = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) J_a(1) \phi_\nu(1) = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ \int \psi_a^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a(2) d\vec{r}_2 \right] \phi_\nu(1)$$

$$(\mu a|a\nu) = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) K_a(1) \phi_\nu(1) = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ \int \psi_a^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_\nu(2) d\vec{r}_2 \right] \psi_a(1)$$

$H_{\mu\nu}$  define uma Hamiltoniana central escrita como

$$H_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad (2.38)$$

Em que os elementos de matriz Hamiltoniana central são integrais envolvendo o operador mono-eletrônico  $h(1)$ , descrevendo a energia cinética e atração nuclear de um elétron, isto é,

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \quad (2.39)$$

onde  $Z_A$  é o número atômico nuclear e  $\vec{r}_1$  e  $\vec{R}_A$  são coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente.

Podemos neste ponto escrever integrais para a energia cinética

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \quad (2.40)$$

e integrais para atração nuclear como

$$V_{\mu\nu}^{\text{nucl}} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right] \phi_\nu(1) \quad (2.41)$$

Em que

$$H_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nucl}} \quad (2.42)$$

Ao inserirmos a expansão linear para os orbitais moleculares (2.23) nos termos bieletrônicos da expressão (2.37) encontramos

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (2.43) \\ G_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \end{aligned}$$

Esta é a expressão final para a matriz de Fock. Em que  $H$  representa a parte mono-eletrônica dado o conjunto de base e  $G$  representa uma parte bi-eletrônica que depende da matriz densidade  $\mathbf{P}$  e um conjunto de integrais bi-eletrônicas

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) \\ (\mu\lambda|\sigma\nu) &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\lambda^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_\sigma(2) \phi_\nu(1) \quad (2.44) \end{aligned}$$

Como a matriz de Fock depende da matriz densidade

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{P}) \quad (2.45)$$

ou dos coeficientes de expansão

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C}) \quad (2.46)$$

As equações de Roothaan são não-lineares, ou seja,

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.47)$$

Se  $\mathbf{S}$  for a matriz unitária (isto é, se tivermos um conjunto de base ortogonal) então teremos

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.48)$$

E assim as equações de Roothaan terão a forma usual da matriz de auto-valor, e encontraremos os auto-vetores  $\mathbf{C}$  e os auto-valores  $\boldsymbol{\varepsilon}$  por diagonalização de  $\mathbf{F}$ .

## 2.5 Ortogonalização das Bases

A razão desta seção deve-se ao fato de que em cálculos moleculares os conjuntos de base usados não são conjuntos ortogonais<sup>[11-14]</sup>. Surge então a matriz de sobreposição nas equações de Roothaan. É preciso colocarmos as equações de Roothaan na forma de uma matriz de auto-valor usual e por isto vamos examinar os procedimentos que diagonalizem as funções de base.

Com um conjunto de funções ortogonais  $\{\phi_\mu\}$ , ou seja, com

$$\int d\vec{r} \phi_\mu^*(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r}) = S_{\mu\nu} \quad (2.49)$$

Se é sempre possível encontrar uma matriz transformação  $\mathbf{X}$  (não unitária) tal que um conjunto de funções transformado  $\{\phi'_\mu\}$  escrito como

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu, \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (2.50)$$

Formam um conjunto ortogonal, ou seja,

$$\int d\vec{r} \phi'^*_\mu(\vec{r})\phi'_\nu(\vec{r}) = \delta_{\mu\nu} \quad (2.51)$$

Ao substituirmos a transformação (2.50) em (2.51) obtemos

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} \phi_\mu'^*(\vec{r}) \phi_\nu'(\vec{r}) &= \int d\vec{r} \left[ \sum_\lambda X_{\lambda\mu}^* \phi_\lambda^*(\vec{r}) \right] \left[ \sum_\sigma X_{\sigma\nu} \phi_\sigma(\vec{r}) \right] \\ &= \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu}^* \int d\vec{r} \phi_\lambda^*(\vec{r}) \phi_\sigma(\vec{r}) X_{\sigma\nu} = \sum_\lambda \sum_\sigma X_{\lambda\mu}^* S_{\lambda\sigma} X_{\sigma\nu} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.52)$$

que pode ser escrita na forma matricial como

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (2.53)$$

Como  $\mathbf{S}$  é Hermitiana pode ser diagonalizada por uma matriz unitária  $\mathbf{U}$ ,

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \quad (2.54)$$

em que  $\mathbf{s}$  é uma matriz diagonal dos auto-valores  $\mathbf{S}$ .

Uma das duas maneiras de se ortogonalizar o conjunto de base  $\{\phi_\mu\}$  é a chamada ortogonalização simétrica em que se utiliza a raiz quadrática inversa de  $\mathbf{S}$  para  $\mathbf{X}$  como

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger \quad (2.55)$$

Sendo  $\mathbf{S}$  Hermitiana então  $\mathbf{S}^{-1/2}$  também é Hermitiana. Substituindo (2.55) em (2.53) obtemos

$$\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{S}^0 = \mathbf{1} \quad (2.56)$$

Demonstrando que  $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2}$  é, na verdade, uma matriz de transformação e ortogonalização.

## 2.6 O Método de Campo Auto-Consistente SCF

O método de campo auto-consistente<sup>[15]</sup> fundamenta-se nos seguintes passos básicos:

1. Especificar uma molécula (um conjunto de coordenadas  $\{\vec{R}_A\}$ , números atômicos  $\{Z_A\}$ , e número de elétrons  $N$ ) e um conjunto de base  $\{\phi_\mu\}$ .

2. Calcular as integrais moleculares,  $S_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}$ , e  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
3. Diagonalizar  $\mathbf{S}$  e obter uma matriz transformação  $\mathbf{X}$ .
4. Definir uma matriz densidade  $\mathbf{P}$  especificando um critério.
5. Calcular a matriz  $\mathbf{C}$  da matriz densidade  $\mathbf{P}$  e as integrais bi-eletrônicas  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
6. Obter a matriz de Fock  $\mathbf{F}=\mathbf{H}+\mathbf{G}$ .
7. Calcular a matriz de Fock  $\mathbf{F}'=\mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X}$ .
8. Diagonalizar  $\mathbf{F}'$  e obter  $\mathbf{C}'$  e  $\boldsymbol{\epsilon}'$ .
9. Calcular  $\mathbf{C}=\mathbf{X}\mathbf{C}'$ .
10. Formar uma nova matriz densidade  $\mathbf{P}$  de  $\mathbf{C}$  usando a equação (2.35).
11. Determinar se o procedimento converge, isto é, verificar se a nova matriz densidade do passo 10) é a mesma que a matriz densidade prévia com um critério especificado. Se o procedimento não convergir, retornar ao passo 5) com a nova matriz densidade.
12. Se o procedimento convergir, usar os resultados encontrados em  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{F}$ , etc, e calcular valores esperados e outras quantidades de interesse.

## 2.7 Valor Esperado e Análise de População

Muitas das propriedades das moléculas são descritas por meio de operadores mono-eletrônicos de forma geral

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(\vec{r}_i) \quad (2.57)$$

Em que  $h(\vec{r}_i)$  depende somente das coordenadas dos elétrons.

Podemos escrever o valor esperado de operadores tais como os da eq. (2.57) como

$$\langle O_1 \rangle = \langle \Psi_o | O_1 | \Psi_o \rangle = \sum_a^{N/2} (\psi_a | h | \psi_a) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (\nu | h | \mu) \quad (2.58)$$

Em que convencionamos chamar

$$\begin{aligned} (\psi_a|h|\psi_a) &= h_{aa} = \int d\vec{r}_1 \psi_a^*(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_1) \quad e \\ (\nu|h|\mu) &= h_{\nu\mu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\nu^*(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1) \phi_\mu(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.59)$$

Com isto, vemos que, avaliar o valor esperado de operadores tais como os definidos pela eq. (2.57) em adição à matriz densidade devemos calcular um conjunto de integrais mono-eletrônicas ( $\mu|h|\nu$ ).

Muitas das propriedades das moléculas, como momento de dipolo, momento de quadrupolo, gradiente de campo para um núcleo, suscetibilidade diamagnética, etc, são descritas por somas de operadores mono-eletrônicos, tal como escrito na eq. (2.57). Trataremos, a seguir, do momento de dipolo como ilustração de tais cálculos.

Com a relação

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (2.60)$$

definimos o momento de dipolo de uma coleção de carga  $q_i$  com vetores posição  $\vec{r}_i$ .

A correspondente definição do momento de dipolo. A soma de operadores mono-eletrônicos  $-\sum_{i=1}^N \vec{r}_i$  é conhecida como operador de dipolo eletrônico.

Ao usarmos (2.58), podemos também escrever que

$$\vec{\mu} = - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (\nu|\vec{r}|\mu) + \sum_A Z_A \vec{R}_A \quad (2.61)$$

onde  $Z_A$  e  $\vec{R}_A$  são os números atômicos nucleares e coordenadas nucleares, respectivamente.

As componentes do vetor momento de dipolo podendo ser escritas como (por exemplo a componente  $x$ )

$$\mu_x = - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (\nu|x|\mu) + \sum_A Z_A X_A \quad (2.62)$$

onde

$$(\nu|x|\mu) = \int d\vec{r}_1 \phi_\nu^*(\vec{r}_1) x_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \quad (2.63)$$

com os valores correspondentes para  $y$  e  $z$ , são as chamadas integrais de dipolo.

Define-se a densidade carga

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (2.64)$$

como a probabilidade de encontrar um elétron em várias regiões do espaço, e comumente descrita por mapas topográficos desenhados através da molécula. Para se definir o número de elétrons associados com um dado átomo ou núcleo em uma molécula também nos utilizamos do que comumente se chama de análise de população.

Temos:

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int d\vec{r} |\psi_a(\vec{r})|^2 \quad (2.65)$$

Como a divisão do número total de elétrons em dois elétrons por orbital molecular. Ao substituímos a expansão de base  $\psi_a$  em (2.65) encontramos

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \quad (2.66)$$

$$N = \sum_{\mu} P_{\mu\nu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu}^N Q_{\mu\nu} \quad (2.67)$$

com  $Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ .

A carga eletrônica total fica então dividida em duas partes: a primeira associada com funções de base individuais e a segunda com pares de funções de base. É desejável que os elétrons fiquem distribuídos entre as várias partes de uma molécula (átomo, ligações, etc...). Pode ser útil, por exemplo, definir uma carga eletrônica total em um átomo particular e uma molécula para dar significado quantitativo sobre alguns conceitos como retirar ou doar elétrons. Sugestões sobre isto foram dadas por Mülliken<sup>[16]</sup>.

Faremos agora Análise de População de Mülliken<sup>[16]</sup> considerando primeiro um orbital molecular  $\phi$  de uma molécula diatômica como uma combinação linear de orbitais atômicos  $\chi_r$  e  $\chi_s$  de dois átomos  $k$  e  $l$ , respectivamente, como:

$$\phi = C_r \chi_r + C_s \chi_s \quad (2.68)$$

com os orbitais moleculares  $\phi$  ocupados por  $N$  elétrons (inicialmente tomaremos  $N = 2$ ) consideraremos a população dividida em três sub-espacos em que é válida a expressão:

$$N\phi^2 = NC_r^2(\chi_r)^2 + 2NC_rC_sS_{rs} \left( \frac{\chi_r\chi_s}{S_{rs}} \right) + NC_s^2(\chi_s)^2$$

em que  $S_{rs}$  é a integral de sobreposição  $\int_{\infty} \chi_r\chi_s dv$ . Integrando cada termo da equação encontramos

$$N = NC_r^2 + 2NC_rC_sS_{rs} + NC_s^2 \quad (2.69)$$

em que  $NC_r^2$  e  $NC_s^2$  são denominados população atômica "líquida" sobre os átomos  $k$  e  $l$  e  $2NC_rC_sS_{rs}$  denominada de população de sobreposição. Na aproximação de Mülliken<sup>[16]</sup> dividimos a população de sobreposição ( $2NC_rC_sS_{rs}$ ) igualmente entre as funções de base  $\chi_r$  e  $\chi_s$  adicionando a metade a cada uma das populações líquidas  $NC_r^2$  e  $NC_s^2$ . Desta forma, obtemos para as populações atômicas brutas  $N(k)$  e  $N(l)$  sobre os átomos  $k$  e  $l$ , respectivamente, as seguintes expressões:

$$N(k) = N(C_r^2 + C_rC_sS_{rs}), \quad N(l) = N(C_rC_sS_{rs} + C_s^2).$$

No caso geral para o orbital  $\phi_i$ :

$$\phi_i = \sum_{rk} C_{rk}\chi_{rk}$$

tem-se

$$N(rk) = N(rk) \left[ C_{rk}^2 + \sum_{l \neq k} C_{sl}C_{rk}S_{rksl} \right]$$

onde  $N(rk)$  é a população parcial grossa do orbital molecular  $\phi_i$  e orbital atômico  $\chi_{rk}$ <sup>[16]</sup>.

# Capítulo 3

## Conjunto de Base

### Introdução

Um procedimento comum usado para se realizar os cálculos no método de campo auto-consistente SCF é o de se usar uma função exponencial ou uma combinação linear de tais funções para descrever orbitais com os expoentes sendo otimizados pelo procedimento SCF para encontrar o conjunto de expoentes que fornecem a energia mínima.

As várias funções usadas para descrever um orbital atômico são chamadas “Funções de Base” e o número dessas funções designa a dimensão do que se chama de conjunto de base.

### 3.1 Funções de Base Atômicas e Moleculares

Nos problemas moleculares comumente os orbitais moleculares (MO)  $\phi$  são escritos como uma combinação linear de um conjunto de funções de base  $\chi$ , orbitais atômicos<sup>[17]</sup>, (AO), como

$$\phi(x) = \sum_{p=1}^{m=\infty} C_p \chi_p(x) \quad (3.1)$$

Em que  $m$  define a dimensão do conjunto de base completo que neste caso é infinito.

É conveniente limitarmos  $m$ , porém o conjunto de base deve ser tão completo quanto possível. Assim:

$$\phi(x) \simeq \phi_m(x) = \sum_{p=1}^m C_p \chi_p(x) \quad (3.2)$$

Tem-se encontrado os coeficientes  $C_p$  minimizando o desvio quadrático médio:

$$D = \int_a^b |\phi(x) - \phi_m(x)|^2 dx \quad (3.3)$$

A primeira derivada em  $D$  em relação a cada um dos coeficientes  $C_p$  leva-nos a um conjunto de equações cuja solução nos fornece os melhores coeficientes.

As funções de base conterão uma parte radial e outra angular devido à simetria esférica dos problemas atômicos, podendo a parte angular ser expressa pelos harmônicos esféricos  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Com isso, podemos escrever um orbital atômico como

$$\chi_{nlr}(r\theta\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta\phi) \quad (3.4)$$

Em que os diferentes tipos de orbitais diferirão pela forma da função radial.

## 3.2 Orbitais Tipo-Slater (STO)

Apesar das várias funções usadas para se descrever o desenvolvimento da eq. (3.1), discutiremos aqui as mais comumente usadas que são os orbitais tipo-Slater (STO) e os orbitais tipo-gaussianas (GTO).

Os orbitais tipo-Slater<sup>[18]</sup> (STO) têm como dependência radial uma expressão que pode ser escrita como

$$Ar^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.5)$$

Em que  $A$  é um fator de normalização;  $n$  é o número quântico principal e  $\zeta$  é chamado expoente orbital tipo-Slater.

O parâmetro  $\zeta$  (zeta) é muito importante para se otimizar a função, pois pode ser adicionado como um parâmetro variacional para a determinação dos melhores coeficientes.

Com a função tipo-Slater então, uma função  $1s$  terá uma dependência radial dada por  $e^{-\zeta r}$ , a função  $2p$  terá dependência radial em  $r e^{-\zeta r}$  uma função  $3d$  dependência em  $r^2 e^{-\zeta r}$  e assim por diante.

Ao tomarmos um expoente para cada orbital em uma função tipo-Slater, o que equivale a uma função para cada orbital atômico ocupado com distintos números quânticos  $n$  e  $l$ , temos o que comumente se chama conjunto de base mínimo.

Freqüentemente, uma combinação linear de duas funções tipo Slater  $\chi$  com expoentes ligeiramente diferentes é tomada para representar cada orbital atômico. Tal conjunto de base é conhecido pelo nome de “double-zeta”<sup>[19]</sup>.

### 3.3 Orbitais Tipo-Gaussianos

Um outro tipo de dependência radial comumente usado é dado pelos orbitais conhecidos pelo nome de orbitais<sup>[20]</sup> tipo-Gaussianos (GTO), escritos como

$$B r^n e^{-\alpha r^2} \quad (3.6)$$

onde  $B$  é um fator de normalização  $\alpha$ , expoente orbital tipo Gaussiano e  $n$  é análogo ao número quântico principal na função de Slater sendo que aqui toma os valores  $l, l+2, l+4, \text{etc.}$

Os expoentes orbitais, que são números positivos maiores que zero, determinam a difusão das funções de base; um expoente grande implica numa função muito compacta, ao passo que um expoente pequeno implica numa função muito difusa.

A maior diferença entre as funções  $e^{-\zeta r}$  e  $e^{-\alpha r^2}$  ocorre em  $r = 0$  e  $r$  grande. Para  $r = 0$ , a função  $e^{-\zeta r}$  tem uma derivada diferente de zero em relação a  $r$ , ao passo que

para a função  $e^{-\alpha r^2}$  tal derivada é nula, ou seja

$$\left[ \frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right]_{r=0} \neq 0 \quad (3.7)$$

$$\left[ \frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right]_{r=0} = 0 \quad (3.8)$$

e para valores grandes de  $r$  a função tipo-Gaussiana decai mais rapidamente do que a função tipo-Slater. Mesmo assim, as funções tipo-Gaussianas (GTO) têm a grande vantagem de fornecerem fáceis integrais de funções com vários centros, o que é a razão do porque elas são tão comumente usadas em computação molecular, mas, elas também apresentam inconveniências importantes.

Se é comum substituir os Harmônicos esféricos nas funções Gaussianas por Harmônicos cúbicos<sup>[21]</sup> e com isto escrever os orbitais tipo-Gaussianos como

$$C x^p y^q z^s e^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

onde  $p, q$  e  $s$  são inteiros. Funções do tipo da eq. (3.9) são chamadas funções Gaussianas cartesianas.

### 3.3.1 Contração de Funções de Base

Apesar de obtermos com um único orbital tipo-Slater (STO) uma representação razoável dos orbitais atômicos com dois, três ou mais destes orbitais, a acurácia sobre orbitais atômicos melhora consideravelmente. Daí, falamos em um conjunto de base mínimo, *Double Zeta*, *Triple Zeta*, etc.

Ao considerarmos os orbitais tipo-Gaussianos (GTO), estes por não serem solução do problema de campo central, precisaremos de um número muito grande de funções para obtermos o mesmo grau de acurácia como os orbitais tipo-Slater. Infelizmente, quanto maior o conjunto de base, um maior tempo é consumido para a obtenção dos orbitais. Surge, entretanto, que resultados de quase a mesma acurácia podem ser obtidos



ao contrairmos as funções Gaussianas em novas funções chamadas orbitais tipo-Gaussianas contraídas (CGTO). Isto podendo ser escrito como:

$$\chi = \sum_{p=1}^n C_p G_p = \sum_{q=1}^{n' \ll n} C'_q \left( \sum_{j=1}^{nq} a_j^{(q)} G_j^{(q)} \right) \quad (3.10)$$

O conjunto de funções  $G_j^{(q)}$  é idêntico ao conjunto de funções  $G_p$ , mas o número de coeficientes  $C'$  é drasticamente reduzido e os coeficientes  $a_j$  sendo fixados.

Existem dois esquemas de contração mais usados: um que minimiza a energia para os átomos e outro que por um mínimo quadrado, os CGTOs fornecem uma função altamente acurada.

Comumente, na literatura, a dimensão do conjunto de base não contraído é dado em parênteses e aqueles especificando o conjunto de base contraído entre colchetes; por exemplo, um conjunto de base  $8s, 4p, 1d$  pode ser representado por  $(8,4,1)$  e um conjunto de base de um tipo *Double-Zeta* aumentado por uma função polarização por  $[4,2,1]$ .

Uma outra terminologia também é usada quando classificamos os conjuntos de base para nível mínimo como STO-NG, significando que cada orbital tipo-Slater é ajustado por  $N$  funções Gaussianas, ou também uma outra terminologia<sup>[22]</sup> escrita como *STO-l-mnG* em que  $l$  indica o número de funções Gaussianas dos orbitais centrais,  $m$  indica os orbitais de valência interna e  $n$  indica os orbitais de valência externa.

### 3.4 O Conjunto de Base Mínimo e Estendido

Ao expandirmos os orbitais atômicos tipo-Slater<sup>[23]</sup> em termos de  $k$  funções Gaussianas

$$\phi_{nl}(\zeta = 1, \vec{r}) = \sum_{k=1}^k d_{nl,k} g_l(\alpha_{n,k}, \vec{r}) \quad (3.11)$$

obtemos o que comumente se chama de conjunto de base STO-KG. Na eq. (3.11)  $n$  define o número quântico principal,  $l$  o número quântico angular e  $g_l$  são funções Gaussianas

normalizadas;  $\alpha$  é um expoente Gaussiano e  $d$  um coeficiente de expansão determinado por mínimo quadrado, que minimiza as integrais.

$$E_{nl} = \int \left( \phi_{nl}^{\text{Slater}} - \phi_{nl}^{\text{Expansão Gaussiana}} \right)^2 d\tau \quad (3.12)$$

também pode-se obter minimização de um dado número quântico principal  $n$ , como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{3s} + \varepsilon_{3p} + \varepsilon_{3d} &= \int \left( \phi_{3s}^{\text{Slater}} - \phi_{3s}^{\text{Expansão Gaussiana}} \right)^2 d\tau \\ &+ \int \left( \phi_{3p}^{\text{Slater}} - \phi_{3p}^{\text{Expansão Gaussiana}} \right)^2 d\tau \\ &+ \int \left( \phi_{3d}^{\text{Slater}} - \phi_{3d}^{\text{Expansão Gaussiana}} \right)^2 d\tau \end{aligned} \quad (3.13)$$

As funções Gaussianas primitivas normalizadas do tipo  $1s, 2p, 3d, \dots$ , podem ser escritas como:

$$g_{1s}(\alpha, \vec{r}) = (8\alpha^3/\pi^3)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha r^2} \quad (3.14)$$

$$g_{2p_x}(\alpha, \vec{r}) = (128\alpha^5/\pi^3)^{\frac{1}{4}} x e^{-\alpha r^2} \quad (3.15)$$

$$g_{3d_{xy}}(\alpha, \vec{r}) = (2048\alpha^7/\pi^3)^{\frac{1}{4}} xy e^{-\alpha r^2} \quad (3.16)$$

Com isto as funções de Slater de mesma simetria, por exemplo,  $2s, 3s, 4s$  e  $5s$  são expandidas em termos de uma Gaussiana tipo- $s$  de ordem zero como também as funções de Slater, tipo- $p$  serão expandidas em termo das funções Gaussianas tipo- $p$  de primeira ordem e assim por diante. Temos também que as funções atômicas de um dado número quântico principal  $n$  possuirão um conjunto comum de expoentes, Gaussianos  $\alpha$ .

Com as características das eqs. (3.14), (3.15) e (3.16) podemos falar de um conjunto de base mínimo tal como STO-3G. O fato é que com estes conjuntos o número de funções de base atômicas não concorda com o número de elétrons, por exemplo, o átomo de lítio, que tem somente três elétrons e arranjado com o mesmo número de funções (cinco) como, o flúor que possui nove elétrons, daí, verifica-se que descrições de conjunto de mínimo de compostos tal como oxigênio e flúor são provavelmente piores que aquelas

para moléculas compreendendo elementos com menos elétrons. Também, um conjunto de base mínimo se utiliza de expoentes Gaussianos fixos, o que impossibilita sua expansão e contração em relação a diferentes tipos de moléculas porque tal conjunto contém somente uma única função de valência de cada tipo particular de simetria, por exemplo,  $2s, 2p_x$ . Desta forma, na ausência de expoente radial otimizado para cada átomo em uma molécula, não existe mecanismo para que o conjunto individual de funções ajuste sua dimensão. Também, em representações mínimas falta a habilidade para uma descrição adequada dos aspectos anisotrópicos não esféricos de distribuição de carga molecular.

Para se procurar corrigir as duas primeiras deficiências do conjunto de base mínimo tem-se adicionado ao conjunto mais que uma única função de valência de cada tipo de simetria na descrição do conjunto de base. A distribuição de duas ou mais funções de valência de cada tipo de simetria fornecerá a flexibilidade necessária para toda a dimensão radial a ser determinada por se ajustar a contribuição relativa das componentes individuais no procedimento variacional. Por exemplo, a contribuição relativa de duas funções de valência  $s$ , uma altamente contraída e outra mais difusa, pode ser ajustada para que seja produzida uma função  $s$ , em que a descrição radial pode encontrar-se em algum lugar entre os limites da “difusão” e da “contração”.

Quanto à anisotropia, pode-se tentar corrigir as impossibilidades do conjunto de base mínimo, nesta questão, simplesmente fazendo com que cada componente  $x, y$  e  $z$  de  $p$ , descrevendo a região de valência do elemento principal de um dado grupo tenha uma distribuição radial diferente, isto é, empregar um conjunto de base anisotrópico ao invés de um conjunto de base mínimo isotrópico.

Um conjunto de base formado pelo dobramento de todas as funções de uma representação mínima é usualmente conhecido como uma base “double-Zeta”.

Um exemplo de representação em que duas funções de base ao invés de uma são distribuídas para descrever cada orbital de valência atômico é o conjunto de base 6-21G. No conjunto de base 6-21G, cada orbital atômico de camada interna é representado por uma única função que, por sua vez, é escrita em termos de seis Gaussianas primitivas,

isto é, eq. (3.17) com  $k = 6$ .

$$\phi_{nl}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^k d_{nl,k} g_l(\alpha_{n,k}, \vec{r}) \quad (3.17)$$

As funções de base contraídas e difusas representando orbitais da camada de valência são escritas em termos das eqs. (3.18) e (3.19) com  $k' = 1$  e  $k'' = 2$ .

$$\phi'_{nl}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{k'} d'_{nl,k} g_l(\alpha'_{n,k}, \vec{r}) \quad (3.18)$$

$$\phi''_{nl}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{k''} d''_{nl,k} g_l(\alpha''_{n,k}, \vec{r}) \quad (3.19)$$

Os subscritos  $n$  e  $l$  nas eqs. (3.17–3.19) definem as funções atômicas,  $d_{nl,k}$ ,  $d'_{nl,k}$ ,  $d''_{nl,k}$  são coeficientes;  $\alpha_{n,k}$ ,  $\alpha'_{n,k}$  e  $\alpha''_{n,k}$  são expoentes gaussianos e  $g_l$  são funções gaussianas normalizadas.

### 3.5 Potencial Efetivo

Temos observado da experiência que a complexidade dos cálculos *ab initio* das funções de onda eletrônicas aumenta rapidamente em função do número de elétrons envolvidos nos cálculos, enquanto que também observa-se que as similaridades químicas dos elementos periódicos são devidas aos elétrons de valência que determinam as propriedades químicas das moléculas. Os elétrons da parte central dos átomos, estando muito mais fortemente ligados aos núcleos atômicos, são muito pouco afetados pelo ambiente molecular e atuam predominantemente como “escudo” sobre o núcleo e proporcionam um campo efetivo em que os elétrons de valência se movem. Estudo teórico da estrutura eletrônica e propriedades de moléculas e sólidos pode ser feito de maneira simples se os elétrons da parte central dos átomos forem considerados invariantes em um determinado ambiente molecular.

Já há algumas décadas que se vem desenvolvendo teorias e aproximações no sentido de se reformular a equação de Schrödinger em termos de elétrons de valência somente.

Embora isto não seja uma tarefa fácil, formalmente se tem escrito as equações de maneira simples<sup>[24]</sup>.

A função de onda é escrita como um produto de funções de onda que descrevem os elétrons da parte central e de valência dos átomos:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = A\Phi_{\text{caroço}}(1, 2, \dots, n_c)\Phi_{\text{valência}}(n_{c+1}, n_{c+2}, \dots, n), \quad (3.20)$$

sendo  $A$  um operador que promove a antissimetria da função de onda.

É de conhecimento que somente certos tipos de funções de onda aproximadas são fatoradas da maneira apresentada na eq. (3.20), por exemplo, funções de onda Hartree-Fock.

Podemos substituir a função de onda da eq. (3.20) na equação de Schrödinger  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ , tomando  $\mathcal{H}$  como a Hamiltoniana de todos os elétrons. Se a função de onda do caroço,  $\Phi_{\text{car}}$ , é conhecida, uma equação de valência pode ser escrita:

$$\mathcal{H}_{\text{val}}\Phi_{\text{val}} = E_{\text{val}}\Phi_{\text{val}}, \quad (3.21)$$

em que  $E_{\text{val}} = E - E_{\text{car}}$  e  $\mathcal{H}_{\text{val}}$  é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{val}} &= \sum_{i=1}^{n_v} \left( h_i + \sum_{j \neq i}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \right) + V_{\text{car}}, \\ h_i &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \end{aligned} \quad (3.22)$$

e  $V_{\text{car}}$  é o operador proveniente da interação caroço-valência na Hamiltoniana.

Uma solução variacional da eq. (3.21) requer que a função de onda de valência seja ortogonal à função de onda do caroço e que também o termo de interação caroço-valência seja calculado. Para uma função que represente o “caroço” atômico descrita pelo método Hartree-Fock, a ortogonalidade é satisfeita por se requerer que a função de onda de valência seja ortogonal a cada orbital do caroço, e os termos de troca e de Coulomb avaliados diretamente para uma dada forma da função de onda de valência. Esta é a base

da aproximação de “caroço-congelado” em que uma função de onda do caroço atômico é mantida invariante durante a determinação da função de onda de valência molecular.

As economias computacionais realizadas da aproximação de “caroço-congelado” são limitadas, visto que as integrais bi-eletrônicas, caroço-valência, devem ser calculadas e a ortogonalidade deve ser explicitamente incluída nas equações variacionais de valência.

Uma grande simplificação e economia no tempo computacional pode ser obtida se a ortogonalidade e o termo de interação “caroço-valência”,  $V_{\text{car}}$ , sejam repassados por um único operador na Hamiltoniana de valência que forneça o potencial do caroço correto visto pelos elétrons de valência e que não imponha ortogonalidade explicitamente. Tais operadores são conhecidos como potenciais efetivos (EP) e são denotados  $V^{\text{eff}}$ . Nas próximas seções serão dados maiores detalhes sobre tais potenciais.

### 3.5.1 O Desenvolvimento de Potenciais Efetivos

#### Fundamentos

Em 1959, Phillips & Kleinman<sup>[25]</sup> propuseram uma base teórica para repassar a ortogonalidade explícita na relação caroço-valência por uma modificação da Hamiltoniana de valência. A equação de auto-valor para um único elétron foi escrita por eles como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_v \phi_v &\equiv (h_v + V_{\text{car}}) \phi_v = E_v \phi_v \\ h_v &= \sum_{i=1}^{n_v} \left( h_i + \sum_{j \neq i}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \right), \end{aligned} \quad (3.23)$$

com  $\phi_v$  satisfazendo a ortogonalidade como:

$$\langle \phi_v | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.24)$$

para todas as soluções da mesma Hamiltoniana

$$\mathcal{H}_v \phi_c = E_c \phi_c \quad (3.25)$$

Introduzindo, agora, o pseudo-orbital  $\chi_v$ , podemos escrever:

$$\phi_v = \chi_v - \sum_c \langle \chi_v | \phi_c \rangle \phi_c \quad (3.26)$$

Vê-se que, para cada  $\chi_v$ ,  $\phi_v$  será ortogonal aos orbitais do caroço. Ao ser substituída a eq. (3.26) na eq. (3.23), a equação de valência pode ser reescrita como:

$$(h + V_{\text{car}} + V^{\text{PK}}) \chi_v = E_v \chi_v \quad (3.27)$$

com

$$V^{\text{PK}} = \sum_c [E_v - E_c] |\phi_c\rangle \langle \phi_c|. \quad (3.28)$$

$V^{\text{PK}}$  é conhecido como pseudo-potencial e  $\chi_v$  como pseudo-orbital.

A eq. (3.28) é satisfeita por alguma função da forma

$$\chi_v = a_v \phi_v + \sum_c a_c \phi_c \quad (3.29)$$

em que  $a_v$  e  $a_c$  são coeficientes.

O método mono-eletrônico de Phillips-Kleinman foi generalizado para o caso de muitos elétrons de valência por Weeks & Rice<sup>[26]</sup>. Escrevendo

$$(\mathcal{H}_v + V^{\text{GPK}}) X_v = E_v X_v \quad (3.30a)$$

$$V^{\text{GPK}} = -\mathcal{H}_v P - P \mathcal{H}_v + P \mathcal{H}_v P + E_v P \quad (3.30b)$$

$$P = \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \quad (3.30c)$$

em que  $X_v$  é uma pseudo função de onda para muitos elétrons (não necessariamente ortogonal ao caroço) e  $V^{\text{GPK}}$  é o pseudo-potencial generalizado de Phillips-Kleinman.

### 3.5.2 Produção de Pseudo-Orbitais e Potenciais Efetivos

A produção de potenciais efetivos começa com a equação Hartree-Fock para um orbital de valência com momento angular  $l$ ,

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{\text{val}} + V_{\text{car}} \right) \phi_{li} = \varepsilon_{li} \phi_{li}, \quad (3.31)$$

em que  $V_{\text{car}}$  e  $V_{\text{val}}$  representam os operadores de Coulomb e de troca somados sobre os orbitais do caroço e de valência ocupados, respectivamente, com coeficientes de ligação apropriados.

Soluções da equação (3.31) obtidas de cálculos atômicos de campo auto-consistente Hartree-Fock<sup>[27]</sup> são possíveis ao se usar  $\phi_{li}$  e  $\varepsilon_{li}$  numa equação Hartree-Fock de elétron de valência somente, que usa potencial efetivo para assegurar que o orbital de valência solução seja o do estado de menor energia do sistema.

Uma equação capaz de substituir a ortogonalidade explícita existente na eq. (3.31) pode ser escrita como:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V'_{\text{val}} + V_l^{\text{eff}} \right) \chi_{li} = \varepsilon_{li} \chi_{li} \quad (3.32)$$

em que  $V_l^{\text{eff}}$  é o potencial efetivo,  $\chi_{li}$  é um pseudo-orbital derivado de  $\phi_{li}$  e  $\varepsilon_{li}$  é o autovalor orbital original Hartree-Fock e  $V'_{\text{val}}$  é o potencial de valência avaliado sobre pseudo orbitais de valência e não com os orbitais de valência originais. O potencial efetivo assegura que  $\chi_{li}$  é a solução de menor energia (3.32) com autovalor  $\varepsilon_{li}$ . Portanto,  $V_l^{\text{eff}}$  substitui a ortogonalidade explícita da eq. (3.31) assim como os potenciais de Coulomb e de Troca ( $V_{\text{car}}$ ).  $Z_{\text{eff}}$  é igual à carga nuclear menos o número de elétrons do caroço.

O potencial efetivo  $V_l^{\text{eff}}$  deve ser dependente de  $l$ , visto que o potencial de troca do caroço e a condição de ortogonalidade dependem de  $l$ . Entretanto, se o momento angular orbital de valência exceder grandes valores de  $l$  no caroço, isto não implica mais em ortogonalidade radial e somente o potencial de troca do caroço requer uma dependência em  $l$ . Visto que para os átomos da primeira e segunda linhas as interações de troca com

o caroço é pequena para elétrons de valência com momento angular grande, os potenciais efetivos para todos os valores de  $l$  maiores que  $l$ -máximo ocorrendo no caroço são dominados pelo potencial Coulombiano do caroço e são assim similares.

O potencial efetivo total para cada átomo é dado por:

$$V^{\text{eff}}(r) = \sum_{i=0}^{\infty} V_i^{\text{eff}}(r) \sum_m |lm\rangle \langle lm|, \quad (3.33)$$

onde os projetores garantem que os potenciais “ligam-se” com as componentes apropriadas de  $l$  da função de onda de valência. Como os  $V_i^{\text{eff}}$  são todos similares para valores de  $l$  maiores que  $l$ -máximo no caroço, a equação (3.33) pode ser tratada como:

$$V^{\text{eff}}(r) = V_{L+1}^{\text{eff}}(r) + \sum_{i=0}^L [V_i^{\text{eff}}(r) - V_{L+1}^{\text{eff}}(r)] \sum_m |lm\rangle \langle lm| \quad (3.34)$$

em que  $L$  é igual a  $l$ -máximo ocorrendo no caroço.

### 3.5.3 Os Pseudo-Orbitais

Para ter utilidade em cálculos moleculares o pseudo-orbital atômico  $\chi$  deve ser tão semelhante quanto possível do orbital de todos os elétrons  $\phi$ . Isto não somente assegura que a sobreposição de orbitais de valência sobre diferentes átomos seja correta, mas também que os termos de interação atômica valência-valência que surgem de  $V'_{\text{val}}$  na eq. (3.32) serão similares ao correspondente termo  $V_{\text{val}}$  de todos os elétrons na eq. (3.31)<sup>[28]</sup>.

De acordo com o modelo de Christiansen<sup>[28]</sup>,

$$\begin{aligned} \chi_{li}(r) &= \sum_{k=0}^4 c_k r^{N+K}, & r \leq R_l \\ \chi_{li}(r) &= \phi_{li}(r), & r \geq R_l \end{aligned} \quad (3.35)$$

Assim, para pontos que vão desde  $R_l$  (um ponto estabelecido com critérios específicos; ver referência 28) até o  $R_l$  infinito, o pseudo-orbital atômico é idêntico ao orbital Hartree-Fock de valência. Para distâncias menores que  $R_l$  o pseudo-orbital é definido por

uma expansão polinomial que tende a zero suavemente. Os coeficientes dos polinômios são determinados requerendo o ajuste dos valores e as três primeiras derivadas  $\phi_{li}(r)$  em  $R_l$  e requerendo a normalização de  $\chi_{li}(\vec{r})$ .

### 3.5.4 Os Potenciais Efetivos

Uma vez que o pseudo-orbital atômico e o autovalor são conhecidos, é possível determinar o potencial efetivo. Uma possibilidade é gerar o potencial efetivo “exato” invertendo a eq. (3.32) e obtendo

$$V_l^{\text{eff}}(r) = \varepsilon_{li} + \frac{Z_{\text{eff}}}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{(\frac{1}{2}\nabla^2 - V'_{\text{val}})\chi_{li}}{\chi_{li}} \quad (3.36)$$

Uma alternativa para inverter a equação Hartree-Fock, que pode ser usada para produzir representações analíticas mais compactas dos potenciais, é a de se resolver as equações Hartree-Fock de valência somente usando formas analíticas parametrizadas para os potenciais em que seus parâmetros são ajustados variacionalmente até que os pseudo-orbitais e autovalores equiparem-se aos pseudo-orbitais e autovalores “exatos” com alguma tolerância.

Tem-se usado expansões Gaussianas para descrever os potenciais de prova

$$r^2 \tilde{V}_l^{\text{eff}}(r) = \sum_k A_{lk} r^{n_{lk}} e^{-B_{lk} r^2} \quad (3.37)$$

em que  $n_{lk}$  será 0, 1 ou 2 e  $A_{lk}$  e  $B_{lk}$  são variados para se minimizar um funcional<sup>[29]</sup> que depende dos pseudo-orbitais e auto-valores exatos.

# Capítulo 4

## Interações Hiperfinas

### 4.1 Introdução à Energia de Interação Eletrostática

Os núcleos geralmente estão situados em campos elétricos e magnéticos que podem ser criados por elétrons das camadas e cargas nas vizinhanças próximas. Os núcleos são positivamente carregados e possuem momentos. Estes momentos interagem com os campos elétrico e magnético na região nuclear e perturbam os níveis de energia nuclear. Esta perturbação é chamada interação hiperfina nuclear<sup>[30–34]</sup>. A natureza destas interações envolve parâmetros atômicos e nucleares formando uma ponte entre a química, física molecular e a física nuclear já que a medida das interações hiperfinas provêm a base para a determinação de configuração eletrônica, distribuição de carga e spin.

A energia de interação eletrostática de uma carga nuclear e a carga dos elétrons envolventes dá origem às Interações Hiperfinas nucleares denominadas: Deslocamento Isomérico (DI) e Desdobramento Quadrupolar (DQ). A interação de um campo magnético, de origem externa ou interna, com o momento nuclear magnético dá origem à Interação Hiperfina Nuclear Magnética.

Para uma densidade de carga nuclear em um ponto de coordenadas  $x_1, x_2, x_3$  e potencial  $V(x_1, x_2, x_3)$  devido a toda a carga elétrica que contorna o núcleo, podemos

escrever a energia de interação eletrostática na forma

$$W = \int \rho(x_1, x_2, x_3) V(x_1, x_2, x_3) dv \quad (4.1)$$

Se o potencial  $V(x_1, x_2, x_3)$  varia lentamente na região em que  $\rho(x_1, x_2, x_3)$  não é desprezível, colocamos o centro das coordenadas no centro de simetria da carga nuclear e consideramos também que o tamanho do núcleo é muito menor que a distância entre o núcleo e os elétrons ou íons nos sólidos. Pode-se escrever  $V(x_1, x_2, x_3)$  como uma soma de vários termos de uma série de potência em  $x_1, x_2$  e  $x_3$  próximo do ponto  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ , e assim a energia de interação eletrostática ( $W$ ) é escrita como

$$\begin{aligned} W = & eZV(0, 0, 0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right]_{\alpha} \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_{\alpha} dv + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2} \right]_o \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_{\alpha}^2 dv + \dots \end{aligned} \quad (4.2)$$

O primeiro termo na equação (4.2) representa a interação de energia eletrostática dos elétrons e íons na substância com o núcleo considerado como carga pontual  $eZ$ . Devemos avaliar a transição entre dois estados nucleares durante a emissão ou absorção de raios gamas, ou seja, vamos examinar a diferença da equação (4.2) para o estado excitado e para o estado fundamental, ou seja,  $W_e - W_f$  onde os índices  $e$  e  $f$  se referem aos estados excitado e fundamental, respectivamente. Já que os valores  $eZ$  e  $V(0, 0, 0)$  não diferem entre o estado excitado e o estado fundamental é possível omitir o primeiro termo durante o exame das diferenças  $W_e - W_f$ . Integrais do tipo  $\int \rho(x_1, x_2, x_3) x dv$  na equação (4.2) são iguais a zero porque o núcleo atômico não tem dipolo elétrico diferente de zero. Termos acima do terceiro não são considerados. Portanto, de todos os termos que entram na expressão geral para  $W$  somente nos interessa um determinado termo que designaremos por  $W'$  em que

$$W' = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2} \right]_o \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_{\alpha}^2 dv \quad (4.3)$$

Escrevendo a componente do gradiente do campo elétrico ao longo do eixo  $x_{\alpha}$  para o ponto

$x_\alpha = 0, r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$  como  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha^2}\right)_o = V_{\alpha\alpha}$  e fazendo uso da equação eletrostática

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 4\pi e |\psi(o)|^2 \quad (4.4)$$

Sendo  $|\psi(o)|^2$  a densidade de probabilidade da presença de um elétron para o ponto  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ , então

$$W' = \frac{2}{3}\pi e |\psi(o)|^2 \int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dv + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_1, x_2, x_3) \left(x_\alpha^2 - \frac{1}{3}r^2\right) dv \quad (4.5)$$

A partir do primeiro termo definiremos o deslocamento isomérico do nível de energia do núcleo e a partir do segundo termo definiremos o desdobramento quadrupolar da energia do nível nuclear em dois ou vários subníveis.

## 4.2 Deslocamento Isomérico

A energia de interação da carga elétrica de um núcleo de dimensões finitas com a nuvem eletrônica que o envolve dá lugar ao deslocamento do nível de energia nuclear relativamente ao nível de energia de um núcleo pontual em um ambiente eletrônico similar pela quantidade

$$W'' = \frac{2}{3}\pi e |\psi(o)|^2 \int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dv \quad (4.6)$$

As energias dos raios- $\gamma$  emitidos, isto é, a energia de transição entre dois níveis na fonte é

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\gamma f} &= (E_e + W''_e)_f - (E_g + W''_g)_f \\ \varepsilon_{\gamma f} &= \varepsilon_o + \frac{1}{3}(2\pi e^2 Z) |\psi(o)|_f^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \end{aligned} \quad (4.7a)$$

onde  $\varepsilon_{\gamma f}$  se refere à energia do raio  $\gamma$  emitido na fonte e os subíndices  $e, g$  e  $f$  se referem aos estados excitado, fundamental e à fonte, respectivamente.

Para as energias de transições nucleares no absorvedor é possível escrever uma expressão análoga

$$\varepsilon_{\gamma a} = \varepsilon_o + \frac{1}{3}(2\pi e^2 Z)|\psi(o)|_a^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \quad (4.7b)$$

em que

$$\int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dv = \langle r^2 \rangle eZ, \quad (4.8)$$

$\varepsilon_o (= E_e - E_g)$  é a energia de transição em um núcleo livre na ausência de interação com o campo da vizinhança e  $|\psi(o)|_f^2$  e  $|\psi(o)|_a^2$  são as densidades de elétrons para o núcleo na fonte e no absorvedor, respectivamente.

O deslocamento isomérico  $\delta$  na espectroscopia Mössbauer é escrito como

$$\delta = \varepsilon_{\gamma a} - \varepsilon_{\gamma f} = \frac{1}{3}(2\pi e^2 Z) [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] [|\psi(o)|_a^2 - |\psi(o)|_f^2] \quad (4.9)$$

Esta equação é produto de um termo químico e um termo nuclear e sendo as densidades eletrônicas conhecidas o último termo, que é a parte nuclear, pode ser calculado ou vice-versa. Na prática o termo nuclear é constante para uma dada transição e, para aplicações químicas a equação importante é

$$\delta = \alpha [|\psi(o)|_a^2 - |\psi(o)|_f^2] \quad (4.10)$$

$\delta$  é o deslocamento isomérico (DI) e mede o deslocamento da linha espectral do absorvedor relativo a uma dada fonte e  $\alpha$  é a constante de calibração do deslocamento isomérico.  $|\psi(o)|_a^2$  e  $|\psi(o)|_f^2$  são as densidades eletrônicas  $s$  no núcleo e serão, portanto, afetadas não somente pela população de elétrons  $s$  como também pelo efeito de blindagem dos elétrons  $p$ ,  $d$  e pela covalência química. Elétrons nas camadas  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  contribuem para  $|\psi(o)|^2$  em valores que diminuem à medida que aumenta o número quântico principal. No entanto, as camadas internas não são muito afetadas em comparação com as camadas  $s$  mais externas ocupadas.

### 4.3 Interação Quadrupolar Elétrica

O gradiente de campo elétrico interage com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo promovendo, por isto, um desdobramento da energia do nível nuclear descrito pelo segundo termo da eq. (4.5)

$$W'_q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_1, x_2, x_3) \left( x_{\alpha}^2 - \frac{1}{3} r^2 \right) dv \quad (4.11)$$

Ao definirmos a quantidade  $Q_{\alpha\alpha}$  pela equação  $Q_{\alpha\alpha} = \int [3x_{\alpha}^2 - r^2] \rho dv$  encontramos

$$W'_q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (4.12)$$

Com  $Q_{\alpha\alpha}$  determinado pela natureza da distribuição da carga nuclear num dado estado de energia do núcleo e  $V_{\alpha\alpha}$  determinado pelas propriedades do campo elétrico das cargas que contornam o núcleo.

Tendo  $Q_{\alpha\alpha}$  como um operador, podemos definir um Hamiltoniano  $H_Q$  dado por

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha}^{(op)} \quad (4.13)$$

O momento angular total  $j$ ,  $2j + 1$  valores da componente do momento angular e um conjunto de outros números quânticos caracterizam os auto-estados do núcleo.

Após a utilização dos coeficientes de Clebsch-Gordon<sup>[35-36]</sup> e do teorema de Wigner-Eckart o Hamiltoniano da interação pode ser escrito em função do momento angular total e suas componentes, na forma

$$\begin{aligned} H_Q &= \frac{eV_{zz}Q}{4j(2j-1)} [(3j_z^2 - j^2) + \eta(j_x^2 - j_y^2)] = \\ &= \frac{eV_{zz}Q}{4j(2j-1)} \left[ (3j_z^2 - j^2) + \eta \frac{(j_+^2 - j_-^2)}{2} \right] \end{aligned} \quad (4.14)$$

Em que  $j_{\pm} = j_x \pm ij_y$  e  $\eta$  é o chamado parâmetro de assimetria, definido pela equação

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (4.15)$$

Os autovalores  $W'_q$  correspondentes a esta Hamiltoniana no caso de simetria axial ( $V_{xx} = V_{yy} \neq V_{zz}$ ,  $\eta = 0$ ) são

$$W'_q = \frac{1}{4} eV_{zz} Q \frac{3m^2 - j(j+1)}{3j^2 - j(j+1)} \quad (4.16)$$

onde  $m = j, j-1, \dots, -j$  é a projeção  $j_z$  de  $j$  sobre o eixo  $z$ . Para o  $^{57}\text{Fe}$  usado na espectroscopia Mössbauer o estado excitado tem  $j = \frac{3}{2}$ ; há portanto, quatro valores possíveis de  $m$ , contudo  $W'_q$  toma somente dois valores haja visto que  $W'_q(\frac{3}{2}) = W'_q(-\frac{3}{2})$  e  $W'_q(\frac{1}{2}) = W'_q(-\frac{1}{2})$ . O estado fundamental tem  $j = \frac{1}{2}$  e portanto  $W'_q = 0$ . Para  $j = \frac{3}{2}$  os dois auto-valores das energias são

$$E_1 = \frac{eV_{zz}Q}{4} \quad (4.17)$$

$$E_2 = \frac{-eV_{zz}Q}{4} \quad (4.18)$$

Que corresponde a um desdobramento quadrupolar DQ ou distância energética entre os dois auto-valores do estado com  $j = \frac{3}{2}$  de

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{eV_{zz}Q}{2} \quad (4.19)$$

Em física nuclear, química e física do estado sólido o estudo da interação quadrupolar pela espectroscopia Mössbauer é de grande interesse. Pode-se estudar os valores absolutos e as magnitudes relativas dos gradientes de campo elétrico nos núcleos que formam parte de vários compostos. Podemos relacionar estes gradientes analiticamente com a estrutura eletrônica dos átomos Mössbauer e com os campos elétricos que rodeiam os íons.

## 4.4 Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

O GCE mede a assimetria da distribuição de cargas ao redor do núcleo considerado. Considerando uma carga eletrônica  $e$  distante  $r$  de um núcleo, o potencial sobre este

núcleo é  $\frac{e}{r}$ . Para o sistema de coordenadas centrado no núcleo,  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$  e o gradiente de campo elétrico sobre este núcleo devido ao elétron  $e$ , na direção do eixo  $z$ , é:

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left( \frac{e}{r} \right) = e \frac{\partial^2}{\partial z^2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{e(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \quad (4.20)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $r$  e o eixo  $z$ .

Para um elétron num orbital atômico, desprezando-se os efeitos de spin, a contribuição para o gradiente de campo elétrico fica expressa por:

$$q_{nlm_l} = e \int \psi_{nlm_l}^* \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \psi_{nlm_l} dv \quad (4.21)$$

onde  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  são respectivamente o número quântico principal, momento angular orbital e número quântico magnético, sendo que a parte radial só depende de  $n$  e  $l$ , e a parte angular depende de  $l$  e  $m_l$ . Portanto,

$$q_{nlm_l} = e(l, m_l | 3 \cos^2 \theta - 1 | l, m_l) (n, l | \frac{1}{r^3} | n, l) = -\frac{2e[3m_l^2 - l(l+1)]}{(2l-1)(2l+3)} \langle r^{-3} \rangle \quad (4.22)$$

Para um sólido, em geral se distingue duas contribuições ao tensor do GCE: a que vem da assimetria da distribuição das cargas da rede, que são consideradas como cargas pontuais, e estão ao redor do átomo que se investiga, e a que surge da assimetria da distribuição de cargas do próprio átomo a que o núcleo pertence. Neste caso, esta contribuição vem somente de camadas não esféricas, como as camadas do caroço que sofrem distorção e camadas abertas de valência, que são as camadas  $s$ . Este termo eletrônico representa a maior contribuição por causa da dependência do operador GCE com o valor  $\langle r^{-3} \rangle$ , que é maior para a distribuição eletrônica no próprio átomo que para as cargas vizinhas ao átomo. Os orbitais do caroço, inicialmente simétricos, são distorcidos pelo GCE externo, dando o efeito de polarização, conforme observado por Sternheimer<sup>[32]</sup>. Como a distorção é proporcional a este CGE externo, existe um fator de blindagem (Sternheimer) para a contribuição que vem dos elétrons de valência e outro fator para a contribuição dos elétrons da rede cristalina

$$q = (1 - R)q_{\text{val}} + (1 - \gamma_{oo})q_{\text{rede}} \quad (4.23)$$

Em complexos moleculares covalentes como aqueles formados por elementos de transição com configuração de baixo spin, a principal contribuição ao GCE vem da perturbação nos orbitais eletrônicos de valência causada pelos mecanismos de transferências de carga. Nestas circunstâncias o tratamento usual é introduzir aproximações na expressão geral das componentes do GCE tal que estas componentes passem a ser expressas em termos de populações fracionárias dos vários orbitais de valência atômicos. Com isto, obtemos expressões para as componentes do GCE do tipo:

$$q_{zz} = \sum_j n_j \langle \phi_j | \bar{q}_{zz} | \phi_j \rangle (1 - R) \quad (4.24)$$

onde  $\phi_j$  são orbitais de valência atômicos,  $n_j$  são as populações correspondentes a estes orbitais, e  $\langle \phi_j | \bar{q}_{zz} | \phi_j \rangle$  são os elementos da matriz para os orbitais atômicos  $p$  e  $d$ .

A aplicação destas aproximações em íons de elementos de transição, onde o GCE aparece principalmente devido à distribuição assimétrica de cargas no orbital  $d$  de valência, leva à expressão:

$$q_{zz}^d = (1 - R) [q_{zz}^d(N_z^2) + q_{zz}^d(N_{xz}) + q_{zz}^d(N_{yz}) + q_{zz}^d(N_{x^2-y^2}) + q_{zz}^d(N_{xy})] \quad (4.25)$$

onde  $N_z^2$ ,  $N_{xz}$ , etc, são as populações correspondentes aos orbitais de valência e  $q_{zz}^d(N_z^2)$ ,  $q_{zz}^d(N_{xz})$ , etc, são as contribuições individuais dos orbitais  $d_z^2$ ,  $d_{xz}$ , respectivamente, ao  $q_{zz}^d$  total, onde  $N_z^2$ ,  $N_{xz(yz,xz)}$  e  $N_{x^2-y^2}$  são as populações correspondentes aos orbitais  $d$  de valência. Esta expressão é muito usada em interpretações semi-empíricas de comportamentos das ligações em compostos covalentes de elementos de transição.

# Capítulo 5

## Estudo Teórico da Interação de Fe, Fe<sup>+</sup> e FeCO com Ar

### 5.1 Introdução

O estudo do composto  $\text{Fe}(\text{CO})_x$  isolado em matriz de gás-raro é de grande interesse experimental<sup>[37]</sup> e teórico devido ao papel que ele representa como modelo para absorção química, e também como intermediários em reações fotoquímicas. Caracterizar a natureza da ligação do CO com diferentes metais é de valiosíssima importância pois muitas das características de absorção química podem ser determinadas ao se considerar a interação de um ligante com alguns átomos metálicos.

Estudos Mössbauer têm fornecido informações sobre interações hiperfinas do núcleo do átomo de ferro mas estudos teóricos prévios de matriz de íons e moléculas isoladas têm fornecido resultados contraditórios dos efeitos de gás-raro sobre populações orbitais, ligações e interações hiperfinas do átomo de ferro — diversas questões com soluções insatisfatórias têm surgido quanto ao papel da matriz de gás-raro sobre parâmetros Mössbauer. Em trabalhos prévios<sup>[38]</sup> foram feitas aplicações do Modelo de Espalhamento Múltiplo  $X_\alpha$  ( $\text{MSX}_\alpha$ ) para se investigar os átomos metais de transição e íons isolados em

matriz de Ar obtendo-se com tal modelo um bom acordo com os resultados experimentais para as espécies neutras, mas para espécies iônicas os resultados não foram satisfatórios.

Dados os interesses teóricos e experimentais em pesquisas sobre sistemas de metal de transição em matriz de Argônio nós realizamos, neste trabalho<sup>[39]</sup>, estudo sobre a interação do átomo de Ferro neutro e ionizado ligado ao Argônio, ou seja, analisamos os compostos FeAr e Fe<sup>+</sup>Ar, como também estudamos a interação dos compostos ArFeCO e FeCOAr e averiguamos o efeito de uma matriz de Ar sobre a molécula FeCO e para isto nos utilizamos de cálculos *ab initio* Hartree-Fock. Também utilizamos o método ECP.

O programa Hondo<sup>[40]</sup> utilizado em nossa pesquisa é também discutido nesse capítulo. Este modelo computacional está baseado na teoria molecular orbital usando o método variacional, teoria Hartree-Fock, teoria de funções de base contraídas, teoria de campo auto-consistente, equações de Roothan e análise de populações de Mülliken, sendo estes instrumentos teóricos formadores de uma poderosa ferramenta computacional para se estudar os problemas de ligação química, estrutura eletrônica, distribuições de cargas e interações hiperfinas em sistemas de metais de transição em matriz de Argônio.

Para alcançarmos nossos objetivos iniciamos este capítulo expondo as funções de base, por nós utilizadas, para o Oxigênio, Carbono, Ferro e Argônio. Serão apresentados os expoentes dos orbitais atômicos e os coeficientes das bases gaussianas otimizadas para o estado fundamental de cada um dos átomos anteriores. Dando prosseguimento, são também apresentados os expoentes  $\alpha$  e os coeficientes de contração  $cc$  do conjunto de base gaussiano dos respectivos átomos. Os cálculos *ab initio* Hartree-Fock realizados com os coeficientes de contração  $cc$  são aqueles em que nos utilizamos dos orbitais atômicos de todos os elétrons para obtermos resultados para as populações orbitais e densidades de carga. Em resumo, nosso estudo das populações orbitais e densidades de carga foi realizado com cálculos *ab initio* utilizando-se de todos os elétrons e graduamos os resultados de tais cálculos por um fator de escala para fornecer desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico do FeAr, FeAr<sup>+</sup>, ArFeCO e FeCOAr. A interação do Fe<sup>+</sup> com Ar foi averiguada utilizando o método ECP.

Nossos valores teóricos estão em bom acordo com os valores experimentais refletindo a influência da matriz de gás-raro sobre os sistemas indicados anteriormente.

## 5.2 Métodos Computacionais

Para realizarmos os cálculos *ab initio* Hartree-Fock, utilizamos o programa Hondo que trataremos numa próxima seção. Os conjuntos de base utilizados para o Fe foram os de Wachters<sup>[41]</sup>. Para o oxigênio e carbono fizemos uso dos conjuntos de base de Donald R. Whitman e Charles J. Hornback<sup>[42]</sup>, e, para o Ar fizemos uso dos conjuntos de base de A. Veillard<sup>[43]</sup>.

### 5.2.1 Funções de Base para Carbono e Oxigênio

Para carbono e oxigênio trabalhamos com o modelo de contração (511/21) para as funções de base de Donald R. Whitman e Charles J. Hornback<sup>[42]</sup>. O modelo de contração como descrito anteriormente informa que foram utilizadas sete funções para descrever o orbital *s* e três para o orbital *p* de tal maneira que quando contraídas ficaram agrupadas em um conjunto de cinco funções e mais outros dois conjuntos contendo cada um uma função para representar o orbital *s* e para o orbital *p* a contração foi feita com dois conjuntos de funções sendo um deles com duas funções e o outro com uma função. Nas Tabelas I e II damos os expoentes orbitais e coeficientes para o carbono e oxigênio dados por Donald R. Whitman e Charles J. Hornback<sup>[42]</sup>.

**Tabela I**  
**Expoentes dos Orbitais Atômicos  $s$**

BASES	CARBONO	OXIGÊNIO
(7s)	994.70000	2200.00000
	160.00000	332.20000
	39.91000	76.93000
	11.82000	21.74000
	3.69800	6.77300
	0.60260	1.10300
	0.18170	0.33420

**Tabela II**  
**Expoentes dos Orbitais Atômicos  $p$**

BASES	CARBONO	OXIGÊNIO
(3p)	4.27900	8.35600
	0.86990	1.71900
	0.20360	0.38140

Tabela III

Energia Orbital e Coeficientes das Bases Gaussianas Otimizadas para o Estado Fundamental do Carbono

ORBITAIS	1s	2s	2p
C $\epsilon$ (h)	-11.31760	-0.70050	-0.42060
COEF.	0.00720	-0.00150	0.10930
	0.04730	-0.01030	0.45970
	0.18190	-0.04150	0.63020
	0.44740	-0.12250	
	0.44380	-0.19540	
	0.03540	0.43400	
	-0.00880	0.68590	

Tabela IV

Energia Orbital e Coeficientes das Bases Gaussianas Otimizadas para o Estado Fundamental do Oxigênio

ORBITAIS	1s	2s	2p
O $\epsilon$ (h)	-20.65470	-1.22840	-0.59740
COEF.	0.00570	-0.00130	0.11930
	0.04170	-0.00970	0.47080
	0.18030	-0.04320	0.62230
	0.45690	-0.13710	
	0.44150	-0.19370	
	0.03620	-0.48220	
	-0.00870	0.64180	

Tabela V

Expoentes  $\alpha$  e Coeficientes de Contração  $cc$  do Conjunto de Base Gaussiano para o Carbono; Conjunto (511/21)

ORBITAL TIPO - <i>s</i>		ORBITAL TIPO - <i>p</i>	
$\alpha$	$cc$	$\alpha$	$cc$
994.70000	0.00720	4.27900	0.10930
160.00000	0.04730	0.86990	0.45970
39.91000	0.18190		
11.82000	0.44740	0.20360	1.00000
3.69800	0.44380		
0.60260	1.00000		
0.18170	1.00000		

Tabela VI

Expoentes  $\alpha$  e Coeficientes de Contração  $cc$  do Conjunto de Base Gaussiano para o Oxigênio; Conjunto (511/21)

ORBITAL TIPO - <i>s</i>		ORBITAL TIPO - <i>p</i>	
$\alpha$	$cc$	$\alpha$	$cc$
2200.00000	0.00570	8.35600	0.11930
332.30000	0.04170	1.71900	0.47080
76.93000	0.18030		
21.74000	0.45690	0.38140	1.00000
6.77300	0.44150		
1.10300	1.00000		
0.33420	1.00000		

### 5.2.2 Funções de Base para o Argônio

Para o argônio trabalhamos com o modelo de contração (621 111/3321) das funções de base descritas por A. Veillard<sup>[43]</sup>, como apresentado nas tabelas seguintes.

**Tabela VII**  
**Expoente Orbital para Ar**

1s	2p
118186.00000	660.90100
17688.80000	157.21900
4027.30000	50.06390
1144.96000	18.61190
376.95400	7.43692
138.07000	3.08857
54.95400	1.10267
23.16500	0.41476
7.37688	0.14545
2.92369	
0.65066	
0.23288	

**Tabela VIII**  
**Energias Orbitais e Coeficientes de Expansão para o Argônio**

$\epsilon_{1s} = -118.60800$	$\epsilon_{2s} = -12.32080$	$\epsilon_{3s} = -1.27634$	$\epsilon_{2p} = -9.57015$	$\epsilon_{3p} = -0.59016$
1s	2s	3s	2p	3p
0.00030	-0.00008	0.00002	0.00299	-0.00084
0.00238	-0.00067	0.00021	0.02364	-0.00662
0.01233	-0.00355	0.00110	0.10589	-0.03088
0.04908	-0.01422	0.00448	0.28567	-0.08458
0.15104	-0.04740	0.01481	0.44322	-0.14528
0.33177	-0.11644	0.03773	0.30458	-0.06726
0.40780	-0.21140	0.06838	0.04162	0.32467
0.18556	-0.09415	0.03699	-0.00368	0.55074
0.01259	0.53045	-0.24463	0.00116	0.28994
-0.00152	0.58860	-0.40856		
0.00038	0.04085	0.64828		
-0.00017	-0.00785	0.56446		

onde  $\epsilon_{1s}$ ,  $\epsilon_{2s}$ , etc, são energias orbitais.

Tabela IX

Expoentes  $\alpha$  e Coeficientes de Contração  $cc$  do Conjunto de Base Gaussiano para o Argônio; Conjunto (621111/3321)

ORBITAL TIPO - $s$		ORBITAL TIPO - $p$	
$\alpha$	$cc$	$\alpha$	$cc$
118186.00000	0.00030	660.90100	0.00299
17688.80000	0.00238	157.21900	0.02364
4027.30000	0.01233	50.06390	0.10589
1144.96000	0.04908		
376.95400	0.15104	18.61190	0.28567
138.07000	0.33177	7.43692	0.44322
		3.08857	0.30458
54.95400	0.40780		
23.16500	0.18556	1.10267	0.55070
		0.41476	0.28994
7.37688	1.0000		
		0.14545	1.00000
2.92369	1.0000		
0.65066	1.0000		
0.23288	1.0000		

### 5.2.3 Funções de Base para o Ferro

Para o ferro nos utilizamos das funções de base (a) de A.J.H. Wachters<sup>[41]</sup>. Para representar os orbitais atômicos otimizados do ferro, Wachters utilizou 14 funções  $1s$  para representar os orbitais  $s$ , nove funções  $2p$  para os orbitais  $p$  e cinco funções  $3d$  para

representar os orbitais  $d$ . O conjunto de funções gaussianas  $14s$ ,  $9p$  e  $5d$  foi por Wachters contraídas para oito combinações lineares tipo- $s$ , quatro tipo- $p$  e duas tipo- $d$ , ou seja, duas funções contraídas para descrever cada orbital atômico. Neste trabalho também utilizaremos duas modificações da base de A.J.H. Wachters sugeridas por W.C. Nieuport *et al.*<sup>[44]</sup>. A primeira modificação (b) envolve uma contração das duas funções  $4s$  mais difusas. A segunda (c) consiste na adição de duas funções  $4p$ .

**Tabela X**  
**Expoentes Orbitais para o Ferro**

$1s$	$2p$	$3d$
257539.00000	1678.40000	41.45260
38636.00000	396.39200	11.54030
8891.44000	128.59800	3.88543
2544.01000	49.11580	1.32380
844.77700	20.50350	0.41668
312.52700	8.98712	
125.59300	3.68249	
53.49870	1.52175	
17.71510	0.59268	
7.37677		
2.01847		
0.77994		
0.11422		
0.04189		

Tabela XI

## Energias Orbitais e Coeficientes de Expansão para o Ferro

$\epsilon_{1s} = -261.354$	$\epsilon_{2s} = -31.9147$	$\epsilon_{2p} = -27.3933$	$\epsilon_{3p} = -2.72536$	$\epsilon_{3d} = -0.63090$	$\epsilon_{3s} = -4.15079$	$\epsilon_{4s} = -0.25374$
1s	2s	2p	3p	3d	3s	4s
0.00029	-0.00009	0.00249	-0.00090	0.02511	0.00003	-0.00001
0.00226	-0.00068	0.02015	-0.00735	0.13626	0.00025	-0.00005
0.01152	-0.00354	0.09199	-0.03472	0.35323	0.00131	-0.00027
0.04566	-0.01415	0.25991	0.10189	0.46867	0.00529	-0.00112
0.14035	-0.04688	0.42887	-0.18310	0.34395	0.01738	-0.00366
0.31420	-0.11753	0.32691	-0.10420		0.04527	-0.00963
0.40878	-0.21962	0.06275	0.32195		0.08505	-0.01794
0.21163	-0.12661	-0.00161	0.56925		0.05857	-0.01294
0.01765	0.51771	0.00122	0.26863		-0.30422	0.06887
-0.00292	0.60469				-0.49503	0.11438
0.00086	0.05456				0.67141	-0.19222
-0.00041	-0.00956				0.59301	-0.30371
0.00011	0.00229				0.01149	0.57985
-0.00005	-0.00106				-0.00312	0.55882

onde  $\epsilon_{1s}$ ,  $\epsilon_{2s}$ , etc, são energias orbitais.

Tabela XII

Expoentes  $\alpha$  e Coeficientes de Contração  $cc$  do Conjunto de Base Gaussiano para o Ferro; Conjunto (611111111/51111/311)

ORBITAL TIPO - $s$		ORBITAL TIPO - $p$		ORBITAL TIPO - $d$	
$\alpha$	$cc$	$\alpha$	$cc$	$\alpha$	$cc$
257539.00000	0.00029	1678.40000	0.00249	41.45260	0.02511
38636.90000	0.00226	396.39200	0.02015	11.54030	0.13626
8891.44000	0.01152	128.59800	0.09199	3.88543	0.35323
2544.01000	0.04566	49.11580	0.25991	1.32380	1.00000
844.77700	0.14035	20.50350	0.42887	0.41668	1.00000
312.52700	0.31420	8.98712	1.00000		
125.59300	1.00000	3.68249	1.00000		
53.49870	1.00000	1.52175	1.00000		
17.71510	1.00000	0.59268	1.00000		
7.37677	1.00000				
2.01847	1.00000				
0.77994	1.00000				
0.11420	1.00000				
0.04189	1.00000				

### 5.3 Potenciais Efetivos do Carço Atômico para Átomos de Ferro e Argônio

Vimos no final do capítulo 3, todo o aparelho teórico, para os nossos objetivos, sobre potenciais efetivos do carço atômico. Aqui daremos os valores dos parâmetros encontrados na eq. (3.37). Escrevemos tais valores na tabela abaixo. Estes valores foram os obtidos por Krauss e Stevens<sup>[45]</sup>.

Tabela XIII

Potencial Efetivo do Carço Atômico para os Átomos de Argônio e Ferro

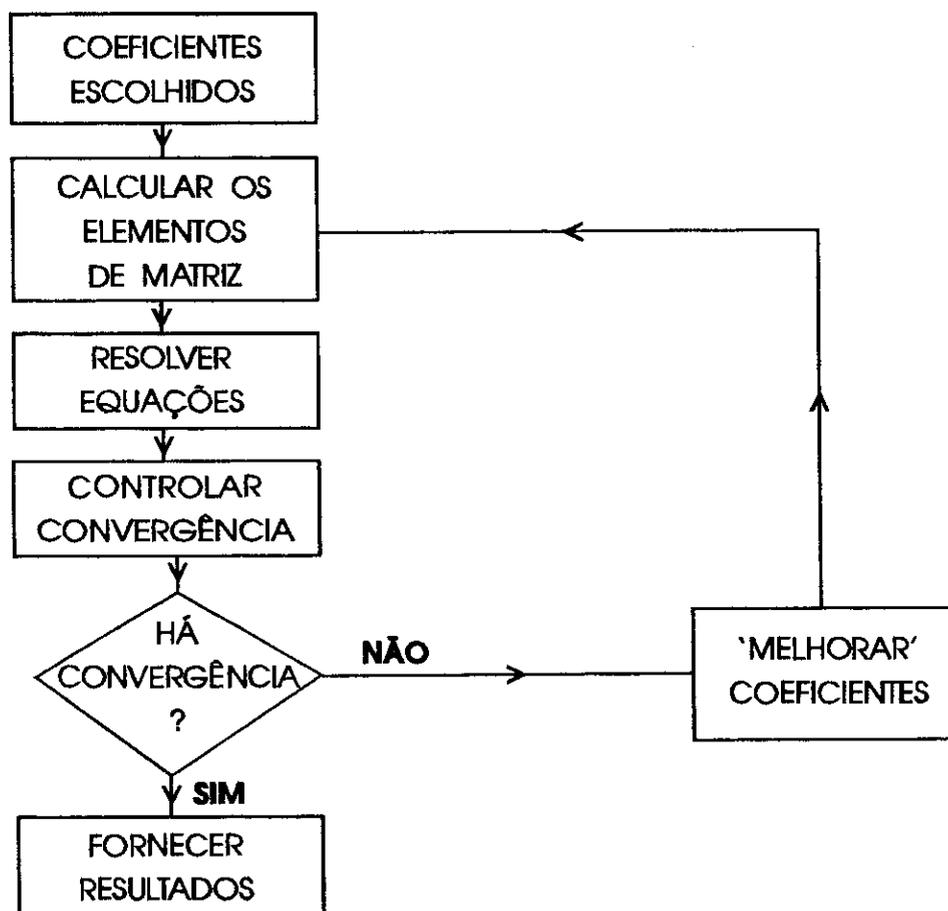
ÁTOMO	ECP	$A_{lk}$	$\eta_{lk}$	$B_{lk}$
Ar	$V_d$	-3.48806	1	5.82303
	$V_{s-d}$	7.67855	0	25.93841
		49.92637	2	4.73780
	$V_{p-d}$	3.52500	0	11.41178
		27.41686	2	4.20476
Fe	$V_d$	-3.89423	1	17.61910
	$V_{s-d}$	3.81706	0	2.33150
		172.05349	2	6.08365
		-144.70056	2	5.26659
	$V_{p-d}$	4.13737	0	49.40456
82.73696		2	11.40183	

## 5.4 O Modelo Hondo Usado para os Cálculos *Ab Initio*

A estratégia seguida pelo programa Hondo com funções de onda e campos-auto-consistentes *ab initio* é, em primeiro momento, calcular todas as várias integrais atômicas para um dado conjunto de base e uma dada geometria e guardar os resultados destes cálculos. Uma vez calculadas as integrais, e organizados os resultados de maneira conveniente, o procedimento SCF é iniciado.

Na figura abaixo apresentamos uma forma de representar um procedimento SCF usado para o Programa Hondo. Em um primeiro momento se deve escolher um conjunto de coeficientes de expansão ou orbitais moleculares arbitrários.

Figura 1 - Representação esquemática de um procedimento SCF



Tendo-se escolhido os coeficientes de expansão inicial passamos a usar as integrais atômicas previamente guardadas para construir os operadores Roothaan-Hartree-Fock, diagonalização, fornecimento de energia e bons coeficientes. Este é o primeiro ciclo SCF; o segundo e subseqüentes ciclos processam-se como anteriormente mas usam os coeficientes obtidos pelas iterações prévias.

## O Programa Hondo

### A) Características do Programa Hondo:

Na presente versão apresentamos as características acessíveis aos nossos objetivos do Programa Hondo:

1. Uma configuração das funções de onda em campo-auto-consistente (camada fechada RHF e spin irrestrito UHF).
2. A aproximação de potencial efetivo de caroço.
3. Usando-se o gradiente de energia em relação às coordenadas nucleares, otimiza-se as geometrias moleculares.
4. Cálculo do momento de dipolo.
5. Cálculo das energias moleculares para diversos pontos sobre uma superfície de energia potencial.
6. Pode-se também obter da função de onda as seguintes propriedades:
  - a) Momento de dipolo.
  - b) Momento de quadrupolo.
  - c) População de Mülliken.
  - d) Densidade eletrônica.
  - e) Potencial eletrostático.
7. O potencial devido a uma carga pontual para uma representação clássica ou um campo elétrico, pode ser incorporado na Hamiltoniana mono-eletrônica.

O programa usa funções tipo-Slater e tipo-Gaussianas.
8. Quanto aos dados fornecidos ao computador alguns utilizam um formato livre "NAMELIST" que chamaremos Lista de Parâmetros ou, também, formatos fixos "DATA GROUPS" que chamaremos de Grupos de Dados.

## B) Funções Mais Importantes:

Daremos aqui uma lista de nomes que definem opções concernentes ao andamento do programa.

### Lista de Parâmetros CNTRL

Nesta lista fornecemos informações sobre energias, propriedades, otimização de geometria e outros; como reiniciar os cálculos em diferentes fases; como imprimir diversos detalhes, e também informações sobre o formato de impressão de orbitais moleculares e outras matrizes.

RUNFLG	Tipo de Cálculo (energias, propriedades, otimização de geometrias e outros)
IREST	Reiniciar os cálculos em diferentes fases
NOPROP	Cálculos ou não das Propriedades Eletrônicas
IPRINT	Imprimir com detalhes
LIST	Comando que Define o Formato de Impressão para os Orbitais Moleculares e Outras Matrizes

## C) Grupo de Dados:

Este grupo de dados fornecido ao computador define geometria molecular e conjunto de bases.

### Cartões

CARTÃO 1                      Título

CARTÃO 2

Neste cartão se dá informações sobre a Normalização de Funções de Base, a Normalização de Funções Gaussianas Primitivas, especifica a Unidade usada nos dados fornecidos ao computador sobre as Coordenadas Atômicas, classifica o conjunto de base quando um Conjunto de Base padrão é usado e indica se a Aproximação de "Potencial Efetivo do

Caroço" é usada.

### CARTÕES 3, 4, 5

Nestes cartões são dadas informações sobre Ordem do Eixo Principal de Rotação, Identificação de Moléculas Lineares e Informação Atômica como: nome, carga nuclear, e coordenadas.

### CARTÕES 6 e 7

Especificações de camadas e bases (número de camadas do átomo, tipo de camadas, número de primitivas, expoentes das funções de base e coeficientes).

## **D) Lista de Parâmetros GUESS**

Estes dados definem os parâmetros necessários para gerar uma suposição inicial, sobre o número de orbitais para serem lidos e indicar se um cálculo UHF está sendo feito para um cálculo SCF.

## **E) Lista de Parâmetros SCF**

Estes dados controlam o cálculo das funções de onda SCF. Energias HF restrito e não restrito podem ser calculadas para camadas fechadas e camadas abertas. Energias das funções de onda de spin não restrito podem também ser determinadas.

Aqui se dão informações sobre o número de camadas fechadas nos cálculos SCF, número de camadas abertas em cada conjunto, multiplicidade de spin da função de onda, número máximo de iterações e indica também quando o método UHF é usado.

Abaixo damos a aplicação do Programa Hondo ao ArFeCO.

```
1 &CNTRL, &END
2 &GUESS  NGUESS=2, &END
3 &INTGRL, &END
4 $BASIS
5 ArFeCO
```

6 0 0 20 1

7 C1

8 Argônio 18.00000 0.00000 0.00000 -3.80000

9 1 S 6

10 1 118186.00000 0.00030

11 2 17688.00000 0.00238

12 3 4027.30000 0.01233

13 4 1144.96000 0.04908

14 5 376.95400 0.15104

15 6 138.07000 0.33177

16 2 S 2

17 1 54.95400 0.40780

18 2 23.16500 0.18566

19 3 S 1

20 1 7.37688 1.00000

21 4 S 1

22 1 2.92369 1.00000

23 5 S 1

24 1 0.65066 1.00000

25 6 S 1

26 1 0.23288 1.00000

27 7 P 3

28 1 660.90100 0.00299

29 2 157.21900 0.02364

30 3 50.06390 0.10589

31 8 P 3

32 1 18.61190 0.28567

33 2 7.43692 0.44322

34 3 3.08857 0.30458

35	9	P	1			
36	1		1.10267		1.00000	
37	10	P	2			
38	1		0.41476		0.55074	
39	2		0.14544		0.28994	
40	11	D	1			
41	1		0.40000		1.00000	
42	12	D	1			
43	1		0.12000		1.00000	
44	13	D	3			
45	1		41.45260		0.02511	
46	2		11.54032		0.13626	
47	3		3.88543		0.35323	
48	14	D	2			
49	1		1.32380		0.46867	
50	2		0.41668		0.34395	
51						
52	Ferro		26.	0.	0.	0.00
53	1	S	6			
54	1		257539.00000		0.00029	
55	2		38636.90000		0.00226	
56	3		8891.44000		0.01152	
57	4		2544.01000		0.04566	
58	5		844.77700		0.14035	
59	6		312.52700		0.31420	
60	2	S	2			
61	1		125.59300		0.40878	
62	2		53.49870		0.21163	
63	3	S	1			

64	1		17.71517	1.00000
65	4	S	1	
66	1		7.37677	1.00000
67	5	S	1	
68	1		2.01847	1.00000
69	6	S	1	
70	1		0.77994	1.00000
71	7	S	1	
72	1		0.28600	1.00000
73	8	S	1	
74	1		0.10500	1.00000
75	9	P	5	
76	1		1678.40000	0.00249
77	2		396.39200	0.02015
78	3		128.58800	0.09199
79	4		49.11580	0.25991
80	5		20.50350	0.42887
81	10	P	1	
82	1		8.98712	1.00000
83	11	P	1	
84	1		3.68249	1.00000
85	12	P	1	
86	1		1.52175	1.00000
87	13	P	1	
88	1		0.59268	1.00000
89	14	D	3	
90	1		41.45260	0.03102
91	2		11.54032	0.16835
92	3		3.88543	0.43643

93	4		1.32400	0.57906		
94	15	D	1			
95	1		1.32380	1.00000		
96	16	D	1			
97	1		0.41668	1.00000		
98						
99	Carbono		6.00000	0.00000	0.00000	1.80000
100	1	S	6			
101	1		4232.61000	0.00203		
102	2		634.88200	0.01554		
103	3		146.09700	0.07541		
104	4		42.49740	0.25712		
105	5		14.18920	0.59656		
106	6		1.96660	0.24252		
107	2	S	1			
108	1		5.14770	1.00000		
109	3	S	1			
110	1		0.49620	1.00000		
111	4	S	1			
112	1		0.15330	1.00000		
113	5	P	4			
114	1		18.15570	0.01853		
115	2		3.98640	0.11544		
116	3		1.14290	0.38652		
117	4		0.35940	0.64009		
118	6	P	1			
119	1		0.11460	1.00000		
120						
121	Oxigênio		8.00000	0.00000	0.00000	2.93000

```
122      1      S      6
123      1              7816.54000      0.00203
124      2              1175.82000      0.01544
125      3              273.18800      0.07377
126      4              81.16960      0.24761
127      5              27.18360      0.61183
128      6              3.41360      0.24121
129      2      S      1
130      1              9.53220      1.00000
131      3      S      1
132      1              0.93980      1.00000
133      4      S      1
134      1              0.28460      1.00000
135      5      P      4
136      1              35.18320      0.01958
137      2              7.90400      0.12419
138      3              2.30510      0.39473
139      4              0.71710      0.62738
140      6      P      1.
141      1              0.38140      1.00000
142
143 $END
144 &SCF      MAXIT=100, NCO=27, NO=4, NSPIN=5, UHFFLG=1, &END
```

## 5.5 Resultados e Discussões

Nas tabelas XIV e XV damos as densidades de carga individual e total para os sistemas Fe, Fe<sup>+1</sup>, FeAr e Fe<sup>+</sup>Ar, obtidas de um cálculo de camadas abertas não restrito Hartree-Fock. Observamos que as densidades de carga orbitais dos caroços dos compostos e dos íons livres não são substancialmente diferentes. As maiores mudanças devem-se aos orbitais 3s e 4s do Fe. A camada s de valência tem densidade de carga menor do que as camadas s do caroço atômico, no entanto a camada s de valência produz uma maior mudança na densidade por consequência das variações do caráter iônico dos compostos, devido ao fato que os elétrons s de valência estão mais próximos da camada d de valência e assim eles sentem mais fortemente a mudança na ionicidade (número de elétrons d) e desta forma podem fornecer uma contribuição maior ao deslocamento isomérico.

Tabela XIV - Densidade de Carga para FeAr e Fe (em unidades de  $a_0^{-3}$ )

	FeAr	Fe
Fe 1s	10456.82	10456.82
Fe 2s	1020.36	1020.36
Fe 3s	140.14	140.13
Ar 3s	0.00	
Ar 3p	0.00	
Fe 4s	6.40	6.30
Total	11623.72	11623.61

Tabela XV - Densidade de Carga para Fe<sup>+</sup>Ar e Fe<sup>+</sup> (em unidades de  $a_0^{-3}$ )

	Fe <sup>+</sup> Ar	Fe <sup>+</sup>
Fe 1s	10456.69	10456.82
Fe 2s	1020.15	1020.32
Fe 3s	141.22	140.07
Ar 3s	0.00	
Fe 4s	5.10	4.67
Total	11623.16	11621.88

O efeito de uma matriz de gás raro numa ligação atômica pode ser dividido em três partes: (a) uma interação atrativa de Van der Waals de longo alcance, (b) uma interação repulsiva de pequeno alcance, e (c) um efeito de distorção de sobreposição. A título de esclarecimento, um breve comentário é feito a seguir sobre cada uma delas. (a) A interação de Van der Waals: vamos considerar dois átomos idênticos e inertes separados por uma distância  $R$  grande em relação aos raios dos átomos e uma rígida distribuição de carga sobre os átomos; com estas considerações a interação dos átomos será nula. Desta maneira os átomos neutros perdem a condição de se ligarem, o que contraria os experimentos. O que acontece é que os elétrons estão em movimento em torno do núcleo até mesmo no menor estado eletrônico e para algum instante de tempo é provável um momento de dipolo elétrico não nulo proveniente deste movimento. Um momento de dipolo de módulo  $p_1$  sobre o átomo um produz um campo elétrico  $E$  de módulo  $2p_1/R^3$  no centro do segundo átomo distante  $R$  do primeiro átomo. Este campo induzirá um momento de dipolo instantâneo  $p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1/R^3$  sobre o segundo átomo; aqui,  $\alpha$  é a polarizabilidade eletrônica. A energia potencial dos momentos de dipolo é

$$U(R) \approx -\frac{2p_1p_2}{R^3} = -\frac{4\alpha p_1^2}{R^6} = -\frac{C}{R^6}. \quad (5.1)$$

E assim a interação é dita atrativa. Esta é conhecida como interação de Van der Waals ou Interação London ou interação de dipolo flutuante. É a principal interação atrativa

em cristais de gases inertes como também em cristais de muitas moléculas orgânicas. Também, devido à dependência em  $R^{-6}$  a interação cresce rapidamente para distâncias pequenas. **(b)** Interação repulsiva de pequeno alcance: como os átomos são mantidos juntos, suas distribuições de carga gradualmente se superpõem e, desse modo, alteram a energia do sistema. Para separações suficientemente pequenas a energia é repulsiva devido à superposição das distribuições de carga. Para átomos com camadas eletrônicas ocupadas a energia devido à superposição das distribuições de carga pode ser repulsiva em grande parte devido ao princípio de exclusão de Pauli. Como vimos, a declaração elementar do princípio de exclusão de Pauli é a de que nenhum par de elétrons poderá possuir o mesmo conjunto de números quânticos. O princípio de exclusão de Pauli impede que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico. Quando as distribuições de carga de dois átomos se superpõem há uma tendência dos elétrons do átomo B ocuparem parte dos estados atômicos do átomo A já ocupados pelos elétrons do átomo A, e vice-versa. O princípio de Pauli impede múltipla ocupação, e distribuições eletrônicas de átomos com camadas fechadas podem somente se sobrepor se acompanhadas da transferência de elétrons para estados atômicos desocupados de alta energia. Desta maneira o elétron sobreposto aumenta a energia total do sistema e dá uma contribuição repulsiva à interação. Tabelas experimentais sobre gases inertes podem ser ajustadas por um potencial repulsivo empírico da forma  $B/R^{12}$ , onde  $B$  é uma constante positiva, usado juntamente com um potencial atrativo de longo alcance da forma da equação (5.1) (interação atrativa de Van der Walls). A energia potencial total de dois átomos separados por uma distância  $R$  é usualmente escrita como

$$U(R) = \left(\frac{B}{R}\right)^{12} - \left(\frac{C}{R}\right)^6 \quad (5.2)$$

O potencial anterior é conhecido como o potencial de Lenard-Jones. **(c)** O efeito de distorção de sobreposição, ítem c anterior, pode ser descrito como um encolhimento dos orbitais do gás raro e do metal de mesmo spin, para reduzir a sobreposição. A consequência é uma energia de interação repulsiva que tende a transferir carga da região da ligação dos átomos para os núcleos das espécies envolvidas.

Da tabela XIV podemos ver que  $\Delta\rho(0)$  para FeAr é  $0.11a_0^{-3}$ . Seguindo o trabalho de V.R. Marathe<sup>[46]</sup> calculamos a densidade eletrônica relativista  $\rho(0)$  da expressão  $\rho(0) = \rho^{MO}(0) S'$ , em que o valor  $\rho^{MO}(0)$  não relativístico foi graduado por um fator de correção relativístico  $S'$ . A fórmula para  $S'$  pode ser escrita como:  $S' = a + b(n_s - 6) + c(n_d - 6)$  em que  $n_s$  e  $n_d$  é o número de elétrons  $s$  e  $d$  do ferro e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são coeficientes cujos valores são  $a = 1.3888898$ ,  $b = -0.0000123$ ,  $c = 0.0001636$ . Daí  $S' = 1.39$ . Usando os dados de FeAr extrapolamos nossas densidades eletrônicas para um aglomerado FeAr<sub>12</sub> resultando em  $\Delta\rho(0) = 1.83a_0^{-3}$ . Usando técnicas MSX <sub>$\alpha$</sub> , M. Braga *et al.*<sup>[47,48]</sup> obtiveram para o aglomerado Fe(3d<sup>6</sup>s<sup>2</sup>)Ar<sub>12</sub> o valor  $\Delta\rho(0) = 1.77a_0^{-3}$ , o que está de bom acordo com os nossos valores.

As interações hiperfinas (capítulo 4) determinadas pela espectroscopia Mössbauer têm fornecido informações valiosas sobre a estrutura eletrônica e ligação química em uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. O deslocamento isomérico (DI) Mössbauer dá uma medida direta da densidade eletrônica total no núcleo. Como visto no item 4.2, a energia do deslocamento isomérico (DI) pode ser escrita como (eq. (4.10)):

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{DI} &= \alpha \Delta\rho(0) \\ \Delta\rho(0) &= \psi_a^2(0) - \psi_f^2(0) \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

onde  $\psi_a^2(0)$  e  $\psi_f^2(0)$  são as densidades totais para o absorvedor e para a fonte, respectivamente. A equação (5.3) pode ser escrita como

$$\alpha = \frac{\Delta E_{DI}}{\Delta\rho(0)} \quad (5.4)$$

onde  $\alpha$  é a constante de calibração isomérica que contém somente fatores nucleares.

As medidas experimentais<sup>[49]</sup> do deslocamento isomérico do <sup>57</sup>Fe embebido em Ar fornecem o valor  $-0.75 \pm 0.03$  mm/s em relação a um absorvedor metálico do Fe. Um segundo estado do Fe com um deslocamento isomérico mais positivo ( $+1.77 \pm 0.08$ ) mm/s (relativo ao ferro metálico) foi atribuído a um estado Fe<sup>+</sup><sup>[50]</sup>.

Usando o fator relativístico introduzido anteriormente e extrapolando as nossas densidades eletrônicas calculadas para os compostos  $\text{FeAr}_{12}$  e  $\text{FeAr}_{12}^+$  obtemos os dois pontos para a determinação da constante de calibração do deslocamento isomérico. Com este procedimento encontramos  $-0.27a_0^3$  mm/s diante do valor corretamente assumido<sup>[32]</sup> de  $-0.23a_0^3$  mm/s.

Para obtermos o resultado anterior, ou seja  $\alpha = -0.27a_0^3$  mm/s, realizamos os seguintes passos:

$$\Delta E_{DI} = E_{DI}(2) - E_{DI}(1)$$

$$E_{DI}(1) = +1.77 \text{ mm/s}, E_{DI}(2) = -0.75 \text{ mm/s}$$

$$\Delta E_{DI} = (-0.75 - 1.77) \text{ mm/s} = -2.52 \text{ mm/s}$$

$$\Delta\rho(0) = \Delta\rho_2(0) - \Delta\rho_1(0)$$

$$\Delta\rho_2(0) = (11623.72 - 11623.61) \times 1.39 \times 12 = 1.84 a_0^{-3}$$

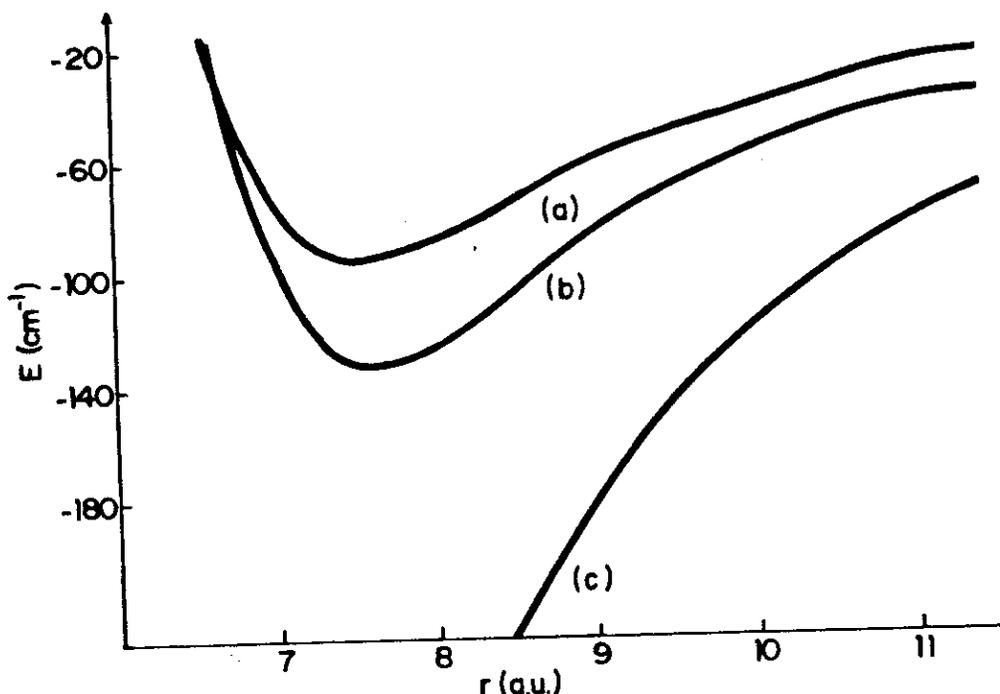
$$\Delta\rho_1(0) = (11623.16 - 11623.61) \times 1.39 \times 12 = -7.50 a_0^{-3}$$

Com isto,  $\Delta\rho(0) = \Delta\rho_2(0) - \Delta\rho_1(0) = 9.34a_0^{-3}$

$$\alpha = \frac{\Delta E_{DI}}{\Delta\rho(0)} = -\frac{2.52 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}}{9.34a_0^{-3}} = -0.27 a_0^3 \text{ mm/s}.$$

Interações de espécies iônicas com neutras são governadas pelas forças eletrostáticas. Para estimarmos estas contribuições para a interação de  $\text{Fe}^+$  com Ar, realizamos cálculos *ab initio* Hartree-Fock e potencial efetivo de caroço (ECP). Os resultados estão esquematizados na figura 2.

**Figura 2** - Curvas de energia de interação para  $\text{Fe}^+\text{-Ar}$  calculadas por (a) ECP; (b) todos os elétrons Hartree-Fock, e (c) equação (5.5).



A curva Hartree-Fock tem um mínimo em 7.6 bohr e o mínimo ECP é 7.5 bohr, ambos indicando uma modesta ligação para as espécies  $\text{FeAr}^+$ . Os resultados ECP foram obtidos com os elétrons  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  como os caroços para  $\text{Fe}^+$  e  $\text{Ar}$ . O bom acordo entre os resultados dos cálculos realizados com todos os elétrons e ECP na figura 2 e a modesta condição computacional exigida nos cálculos ECP fornece mais evidências da importante função dos ECPs no estudo de compostos muito grandes.

J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss e R. Byron Bird<sup>[54]</sup> desenvolvem um termo que conduz à interação de longo alcance de uma carga pontual e um átomo. Este termo é escrito como

$$-\frac{1}{2}\alpha_p q^2 R^{-4}, \quad (5.5)$$

em que  $\alpha_p$  é a polarizabilidade do  $\text{Ar}$  e  $q = 1$  aproxima  $\text{Fe}^+$  como uma carga pontual. Tomando  $\alpha_p = 1.63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ <sup>[52]</sup> esquematizamos na figura 2 a energia de interação de longo alcance. Esta curva (c) está de bom acordo com as nossas curvas para longo alcance

montadas com todos os elétrons e ECP e confirma a adequação do presente conjunto de base para a região onde não há sobreposição.

Os estudos Mössbauer de FeCO em matriz de Ar feitos por Peden *et al.*<sup>[53]</sup> indicaram um deslocamento isomérico de -0.60 mm/s e um desdobramento de quadrupolo de 3.38 mm/s. O efeito da ligação química entre Fe e CO poderia, em princípio, influenciar a estrutura eletrônica e interações hiperfinas do FeCO. Entretanto, a comparação dos DIs de FeCO e Fe em matrizes de Ar (-0.60 e -0.75mm/s, respectivamente) sugere que a configuração eletrônica do Fe de FeCO em uma matriz de Ar não é muito diferente da configuração Fe(3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>). Realizamos cálculos *ab initio* utilizando todos os elétrons para os compostos ArFeCO e FeCOAr usando as distâncias<sup>[54]</sup> (Fe - C) = 1.80 Å, (C - O) = 1.13 Å e (Ar - Fe) = (O - Ar) = 3.8 Å. Para o ferro usamos o conjunto de base (b) mencionado anteriormente. Na tabela XVI mostramos as populações atômicas de Mulliken dos orbitais 3d e 4s para ArFeCO. Obtemos para o Fe uma configuração 3d<sup>5.95</sup>4s<sup>1.99</sup> muito próxima à configuração 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> sugerida pelos valores DI.

Tabela XVI - Populações Atômicas Mulliken 3d e 4s para ArFeCO

3d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	d <sub>xy</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>yz</sub>	Total	
					3d	4s
0.995	2.000	1.000	0.979	0.979	5.953	1.992

A contribuição da camada de valência para o desdobramento quadrupolar Mössbauer (QS) é dada por (vide eqs. (4.23) e (4.25)):

$$QS = \frac{1}{2} e^2 q_{val} (1 - R) Q \quad (5.6)$$

em que  $R$  é o fator de antibrindagem de Sternheimer e  $Q$  é o momento de quadrupolo nuclear.

Como a camada  $s$  tem simetria esférica (eq. 4.22) e a camada  $p$  está igualmente populada, a contribuição  $s$  e  $p$  serão nulas (ver tabela XVII), e o  $q_{val}$  é dado pela equação (4.25).

$$q_{zz}^d = [q_{zz}^d(N_z^2) + q_{zz}^d(N_{xy}) + q_{zz}^d(N_{yz}) + q_{zz}^d(N_{x^2-y^2}) + q_{zz}^d(N_{xy})] \quad (5.7)$$

Na tabela XVII damos as contribuições de  $q_{zz}^p$  e  $q_{zz}^d$ , isto é, as contribuições individuais dos elétrons  $p$  e  $d$  obtidas da equação (4.22).

Tabela XVII - Valores de  $q_{zz}^p(N_i)$  e  $q_{zz}^d(N_k)$  para os elétrons  $p$  e  $d$

$q_{zz}^p(N_i)$		$q_{zz}^d(N_k)$	
$q_{zz}^p(N_{px})$	$\rightarrow \frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle_p N_{px}$	$q_{zz}^d(N_{z^2})$	$\rightarrow -\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_d N_{z^2}$
$q_{zz}^p(N_{py})$	$\rightarrow \frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle_p N_{py}$	$q_{zz}^d(N_{x^2-y^2})$	$\rightarrow \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_d N_{x^2-y^2}$
$q_{zz}^p(N_{pz})$	$\rightarrow -\frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle_p N_{pz}$	$q_{zz}^d(N_{xy})$	$\rightarrow +\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_d N_{xy}$
		$q_{zz}^d(N_{xz})$	$\rightarrow -\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle_d N_{xz}$
		$q_{zz}^d(N_{yz})$	$\rightarrow -\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle_d N_{yz}$

$$i = p_x, p_y, p_z \text{ e } k = z^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz$$

$$q_{val} = \sum_k q_{zz}^d(N_k)$$

A contribuição do elétron- $d$  para  $q_{val}$  pode ser determinada<sup>[55]</sup> usando as populações Mulliken na eq. (5.7) (Tabela XVII). Usando  $Q = 0.18$  barns<sup>[56]</sup>,  $R = 0.32$ <sup>[53]</sup> e  $\langle r^{-3} \rangle = 4.92$  u.a.<sup>[57]</sup> e populações de Mulliken  $3d$  da tabela XVI na equação (5.6), obtemos um desdobramento quadrupolar de valor de 3.5 mm/s que está em boa concordância com o valor experimental que é de 3.4 mm/s.

Para obtermos o valor do desdobramento quadrupolar anterior seguimos os seguintes passos:

$$1a_0 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$a_0^{-3} = 6.755119 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$$

$$\langle r^{-3} \rangle = 4.920 \text{ u.a.} = 4.920 a_0^{-3} = 4.920 \times 6.755 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$$

$$\langle r^{-3} \rangle = 3.324 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$$

Com o auxílio das tabelas XVI e XVII, as contribuições dos elétrons-*d* para  $q_{val}$  podem ser determinadas como:

$$\begin{aligned} & -\frac{4}{7} \times 0.995 \times 3.324 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \\ & +\frac{4}{7} \times 2.000 \times 3.324 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \\ & \frac{4}{7} \times 1.000 \times 3.324 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \\ & -\frac{2}{7} \times 0.979 \times 3.324 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \\ & -\frac{2}{7} \times 0.979 \times 3.324 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

em que  $q_{val}$  será o resultado da soma dos valores anteriores, ou seja:

$$q_{val} = 1.949 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$$

É de conhecimento que

$$1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$1 \text{ mm} = 7.690 \times 10^{-20} \text{ ergs para o } {}^{57}\text{Fe}$$

$$Q = 0.180 \text{ barns} = 0.180 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Coulombs} = 4.803 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$$

$$e^2 = 2.307 \times 10^{-19} \text{ (e.s.u.)}^2$$

$$R = 0.320$$

$$(1 - R) = (1 - 0.320) = 0.680$$

Com isto obtemos (ver equação 5.6):

$$QS = \frac{1}{2} \times 2.307 \times 10^{-19} \text{ (e.s.u.)}^2 \times 1.949 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \times 0.680 \times 0.180 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$QS = 2.751 \times 10^{-19} \text{ ergs} = 3.500 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

O DI experimental<sup>[58]</sup> de FeCO em Ar é -0.60 mm/s e do Fe em Ar é de -0.75 mm/s o que fornece uma diferença DI ( $\Delta DI$ ) de +0.15 mm/s. As densidades de carga total do ArFeCO e FeAr são  $11623.26a_0^{-3}$  e  $11623.72a_0^{-3}$  respectivamente conduzindo a  $\Delta\rho(0)_{(\text{ArFeCO-FeAr})}$  (corrigido pelo fator de escala relativístico 1.39) de  $0.64a_0^{-3}$ . Notamos que a densidade de carga total do ArFeCO é essencialmente a mesma como em FeCOAr ( $11623.23a_0^{-3}$ ). Usando a constante de calibração 0.23 obtemos um  $\Delta DI$  de  $0.15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , o que reproduz o valor experimental.

# Capítulo 6

## Conclusão

Esperava-se, inicialmente, que uma matriz de gás-raro pudesse isolar (não perturbar) átomos ou moléculas de metais de transição, por exemplo. Entretanto, qualitativamente, os sistemas investigados podem ser, em princípio, perturbados por uma interação atrativa de Van der Waals, uma interação repulsiva quando os elementos interagem a curta distância e pelos efeitos de sobreposição. Estes efeitos resultam em expansões ou encolhimentos dos orbitais do metal.

Os resultados dos nossos cálculos mostram quantitativamente a importância dos efeitos da matriz de Argônio em diversos sistemas de metais de transição como o  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^+$  e  $\text{FeCO}$ . Constatamos a importância desses efeitos através da curva de interação entre o  $\text{Fe}^+$  e Argônio, como também, das mudanças das densidades eletrônicas entre os aglomerados e os átomos ou íons livres, e na necessidade de se incluir as funções de onda do Argônio para reproduzir os valores experimentais das interações hiperfinas.

O método *ab initio*, fundamentado na teoria molecular orbital, teoria Hartree-Fock, funções de base gaussianas contraídas, teoria de campo auto-consistente, equações de Roothaan, conjugados com programas computacionais como o Programa Hondo, foi de importância fundamental no desenvolvimento de nossas pesquisas. Neste trabalho também usamos o ECP e, na curva de interação do  $\text{Fe}^+\text{Ar}$  mostramos que esta apro-

ximação, que requer um menor tempo e esforço computacional, forneceu para este aglomerado resultados de acordo com os cálculos *ab initio* Hartree-Fock.

Quando comparamos as densidades eletrônicas, entre os aglomerados e íons livres, constatamos que as densidades dos orbitais do caroço não mudam substancialmente e que as maiores mudanças vêm dos orbitais externos Fe(3s) e Fe(4s) devido ao fato de que os elétrons *s* de valência estão mais próximos da camada *d* de valência e na região da ligação ou interação.

Os cálculos realizados com os 12 átomos de Argônio, que representam 12 vizinhos mais próximos na estrutura FCC na matriz de Argônio seria muito custoso computacionalmente, mas mostramos em nosso trabalho que fazendo os cálculos com um átomo de Argônio e em seguida extrapolando para os 12 átomos e corrigindo relativisticamente se obtém valores de  $\Delta\rho(0)$  de acordo com outros valores teóricos e experimentais.

Nesse trabalho também determinamos a constante de calibração  $\alpha$  do deslocamento isomérico a qual está em concordância com outras propostas teóricas. Também reproduzimos o valor experimental do deslocamento isomérico do Fe<sup>0</sup> e FeCO em matriz de Argônio.

Outra interação hiperfina, o DQ, obtida da espectroscopia Mössbauer pode ser influenciada pelas mudanças nas ligações químicas, estrutura eletrônica e pela população atômica do Ferro devido à presença do Argônio. Mostramos em nosso trabalho que as populações 3*d* obtidas da população de Mulliken para os cinco elétrons *d* ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) reproduzem o valor do DQ do FeCO devido à presença do Argônio.

# Referências Bibliográficas

- [1] KATO, T. - Trans. Amer. Math. Soc. **70**, no 2, 212 (1951).
- [2] BORN, M. and OPPENHEIMER, J.R. - Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- [3] BORN, M. - Gött. Nachr. Math. Physics **K<sub>1</sub>**, 1 (1951).
- [4] HOBEY, W.D. and McLACHLAN, A.D. - J. Chem. Phys. **33**, 1965 (1960).
- [5] UHLENBECK, G.E. and GOUDSMIT, S. - NaturWiss **13**, 953 (1925), Nature **117**, 264 (1926).
- [6] HARTREE, D.R. - Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 111, 426 (1928); **25**, 225, 310 (1929).
- [7] HARTREE, D.R. - *The Calculation of Atomic Structure*, John Wiley & Sons, New York (1957).
- [8] FOCK, V. - Z. Physik **61**, 126 (1930).
- [9] PAULING, L. - Chem. Rev. **5**, 773 (1928).
- [10] ROOTHAAN, C.C.J. - Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [11] BADER, R.F.W. - *An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Clarke, Irwin & Co., 1970; DAUDEL, R., LEROY, G., PEETERS, D., SANA, M. - *Quantum Chemistry*; WEISSBLUTH, MITCHEL - *Atoms and Molecules*; SZABO, ATTILA & OSTLUND, NEIL S. - *Modern Quantum Chemistry; Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; COHEN-TANNOUDJI,

CLAUDE; DIU, BERNARD & LALOË, FRANCK - *Quantum Mechanics*, Volume Two.

- [12] PAULING, L. - J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931).
- [13] SLATER, J.C. - Phys. Rev. **37**, 481 (1931).
- [14] ROBY, K.R. - Mol. Phys. **28**, 1441 (1974).
- [15] WEISSBLUTH, MITCHEL - *Atoms and Molecules*, New York, Academic Press, 1978.
- [16] MULLIKEN, R.S. - *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions I*, The Journal of Chemical Physics **23**, 10 (1955).
- [17] BURDEN, F.R. and WILSON, R.M. - Adv. Phys. **21**(94), 825 (1972).
- [18] SLATER, J.C. - Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
- [19] HUZINAGA, S. - J. Chem. Phys. **42**, 1293 (1965).
- [20] STEINER, E. and SYKES, S. - Mol. Phys. **23**, 643 (1972).
- [21] BOYS, H.F. - Proc. Roy. Soc. (London) **A200**, 542 (1950).
- [22] HEHRE, W.J., STEWART, R.F. and POPLE, J.A. - J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).
- [23] WEISSBLUTH, M. - *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- [24] FOCK, V., WESSELOV, W. and PETRASCHER, M. - Zh. Eksp. Teor. Fiz. **10**, 723 - 39 (1940).
- [25] PHILLIPS, J.C., KLEINMAN, L. - Phys. Rev. **116**, 287 - 94 (1959).
- [26] WEEKS, J.D., RICE, S.A. - J. Chem. Phys. **49**, 2741 - 55 (1968).
- [27] FISCHER, C.F. - Comp. Phys. Commun. **1**, 151 (1969).

- [39] BRAGA, M., ALMEIDA, A.L., TAFT, C.A., HAMMOND, B.L. and LESTER, W.A. Jr. - J. Chem. Phys. **89**, 4867 (1988).
- [40] M. DUPUIS, J. RYS and H.F. KING, QCPE 1978, No 403.
- [41] WACHTERS, A.J.H. - J. Chem. Phys. **52**, 1033 (1970).
- [42] WHITMAN, D.R. and HORNBAUGH, C.J. - J. Chem. Phys. **51**, 398 (1969).
- [43] VEILLARD, A. - Theoret. Chim. Acta **12**, 405 - 411 (1968).
- [44] NIEUWPOORT, W.C., POST, D. and DUYNEN, P.Th. Van - Phys. Rev. **B17**, 91 (1978).
- [45] STEVENS, W.J. and KRAUSS, M. - comunicação pessoal.
- [46] MARATHE, V.R., SAWARYN, A., TRAUTWEIN, A.X., DOLG, M., IGELMANN, G. and STOLL, H. - Hyperfine Interact **36**, 39 (1987).
- [47] BRAGA, M., RIEGO, A.R. and DANON, J. - Phys. Rev. **B22**, 5128 (1980).
- [48] BRAGA, M. and TAFT, C.A. - J. Chem. Phys. **85**, 922 (1986).
- [49] McNAB, T.K., MICKLITZ, H. and BARRETT, P.H. - Phys. Rev. **B4**, 3787 (1971).
- [50] BARRETT, P.H. and McNAB, T.K. - Phys. Rev. Lett. **25**, 1601 (1970).
- [51] HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F. and BIRD, R.B. - *Molecular Theory of Gases and Liquids*. W. Ley, New York, chap. 13 (1964).
- [52] PITZER, K.S. - Adv. Chem. Phys. **2**, 59 (1959). Ver também TEACHOUT, R.R. and PACK, R.T. - At. Data **3**, 195 (1971).
- [53] PEDEN, C.H.F., PARKER, S.F., BARRETT, P.H. and PEARSON, R.G. - J. Phys. Chem. **87**, 2329 (1983).
- [54] MARATHE, V.R., SAWARYN, A., TRAUTWEIN, A.X., DOLG, M., IGELMANN, G. and STOLL, H. - Hyperfine Interact. **36**, 39 (1987).

- [55] BANCROFT, G.M. - *Mössbauer Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York (1973).
- [56] TAFT, C.A., RAJ, D. and DANON, J. - *International Conference on Mössbauer Spectroscopy*. Bendor, France (1974); *J. Phys. (Paris) Colloq.* **35**, C6 – 241 (1974).
- [57] HUZINAGA, S. (ed.) - *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Elsevier, Amsterdam (1984).
- [58] McNAB, T.K., MICKLITZ, H. and BARRETT, P.H. - *Mössbauer Isomer Shifts*. Edited by G.K. Shenoy and F.E. Wagner, North-Holland, Amsterdam (1978).