

2.4 Método de Hartree-Fock

O valor esperado para o Hamiltoniano eletrônico molecular \hat{H}_e pode ser calculada por

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \quad (2.85)$$

com o Hamiltoniano eletrônico molecular definido, a partir da Eq. (2.83), como

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.86)$$

onde \hat{h}_i é o operador de 1 elétron que inclui a energia cinética do elétron e a interação coulombiana elétron-núcleo, escrito na forma

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (2.87)$$

A função de onda eletrônica de muitos elétrons é escrita como $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ onde $x_i = \mathbf{r}_i, s_i$ é uma variável que representa a posição e o spin do elétron i . Sabemos que tal função de onda pode ser escrita em termos do produto de funções de onda para 1 elétron, $\psi_j(x_i)$, onde i representa o elétron e j o estado de 1 elétron, e com a condição que $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. É comum denominarmos o conjunto $\psi_j(x_i)$ como **conjunto de spin-orbitais**.

Para satisfazer o **princípio de exclusão de Pauli** devemos construir uma função de onda que seja totalmente anti-simétrica sobre permutações de 2 elétrons, tal que $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\Psi(x_2, x_1, \dots, x_N)$. Para resolver esse problema, Slater propôs que a função de onda de N elétrons seja escrita na forma de um determinante de funções de onda de 1 elétron. O **determinante de Slater** é escrito como

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.88)$$

onde a 1ª linha representa os N estados possíveis para o elétron $i = 1$, a 2ª linha representa os N estados possíveis para o elétron $i = 2$, e assim por diante. O termo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ vem da condição de normalização da função de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ dos N elétrons.

Usando o determinante de Slater, podemos mostrar as chamadas **regras de Slater-Condon** tal que para o operador de 1 elétron temos que

$$\left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right| \Psi \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}_1 | \psi_i \rangle \quad (2.89)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(x_1) \hat{h}_1 \psi_i(x_1) dx_1, \quad (2.90)$$

enquanto que para o operador de interação elétron-elétron, que é um operador de 2 elétrons, temos que

$$\left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi_i \psi_j \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi_j \psi_i \right\rangle \quad (2.91)$$

onde

$$\left\langle \psi_i \psi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi_k \psi_l \right\rangle = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (2.92)$$

de modo que o primeiro termo da Eq. (2.91) é a interação direta de Coulomb e o segundo termo é a interação de troca. Essa interação de troca não possui análogo na física clássica e tem sua origem na indistinguibilidade dos elétrons.

Afim de encontrar os melhores spin-orbitais para determinar a energia do estado fundamental do nosso sistema, devemos utilizar o teorema variacional novamente. Podemos construir uma Lagrangeana na seguinte forma

$$\mathcal{L}(\{\psi_i\}) = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.93)$$

onde o primeiro termo é o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico molecular sem a interação núcleo-núcleo e o segundo termo aparece como um multiplicador de Lagrange afim de satisfazer a condição de orto-normalização dos spin-orbitais. Efetuando a derivada variacional do tipo

$$\frac{\delta \mathcal{L}(\{\psi_i\})}{\delta \langle \psi_k |} = 0 \quad (2.94)$$

chegamos a

$$\hat{F} |\psi_k\rangle = [\hat{h} + \hat{J} - \hat{K}] |\psi_k\rangle = \epsilon_k |\psi_k\rangle, \quad (2.95)$$

que são as **equações de Hartree-Fock** para os N spin-orbitais. O operador \hat{F} é denominado operador de Fock, e pode ser escrito em termo de \hat{h} e de dois novos operadores \hat{J} e \hat{K} . O operador de Coulomb \hat{J} é definido como sendo

$$\hat{J} = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{x}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \psi_i(\mathbf{x}') \right\rangle = \sum_{i=1}^N \int \frac{|\psi_i(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}', \quad (2.96)$$

enquanto o operador de troca \hat{K} é escrito como

$$\hat{K} |\psi_k\rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{x}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \psi_k(\mathbf{x}') \right\rangle |\psi_i\rangle = \sum_{i=1}^N \left[\int \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}') \psi_k(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_i(\mathbf{x}). \quad (2.97)$$

As soluções $|\psi_k\rangle$ e ϵ_k são os spin-orbitais moleculares e as energias orbitais, respectivamente. Embora as equações de Hartree-Fock apareçam na forma de um problema de autovalor, devemos notar que o operador de Fock depende das próprias soluções $|\psi_k\rangle$. Assim, tal problema deve ser resolvido por outras técnicas.

2.4.1 Conjuntos de Base

Podemos escrever os spin-orbitais de 1 elétron em termos de um conjunto de base ϕ_μ tal que

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^B c_{\mu k} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.98)$$

sendo B o número de elementos do conjunto de base. Embora os spin-orbitais sejam ortonormais, tal que $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, as funções da base podem não ser. De fato, podemos escolher elementos da base como sendo normalizados, i.e. $\langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle = 1$, porém dois elementos distintos do conjunto de base não precisam ser ortogonais entre si, levando a um *overlap* dado por $\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = S_{\mu\nu}$.

Em geral, procuramos escrever as funções de base centradas nos núcleos atômicos, tal que $\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ seja a função de base μ centrada no núcleo \mathbf{R}_A . Como exemplo, no caso do LCAO, usamos ϕ_μ como sendo os orbitais atômicos.

Base de orbitais de Slater (STO)

Os orbitais de Slater (STO, do inglês, **S**later **T**ype **O**rbitals) são baseados nos orbitais do átomo de Hidrogênio mas sem levar em conta os polinômios de Laguerre. De fato, podemos escrever os orbitais de Slater como sendo

$$\phi^{\text{STO},nlm}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.99)$$

sendo \mathcal{N} uma constante de normalização, ζ o parâmetro variacional e n, l e m sendo os números quânticos. Os orbitais de Slater primitivos para os orbitais 1s, 2p e 3d são

$$\phi^{\text{STO},1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (2.100)$$

$$\phi^{\text{STO},2p_x}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\zeta^5}{\pi} \right)^{1/2} x e^{-\zeta r} \quad (2.101)$$

$$\phi^{\text{STO},3d_{xy}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\zeta^7}{3\pi} \right)^{1/2} xy e^{-\zeta r} \quad (2.102)$$

Base de orbitais gaussianos (GTO)

Os orbitais gaussianos (GTO, do inglês, **G**aussian **T**ype **O**rbitals) são baseados na função gaussiano, podendo ser escritos como

$$\phi_{nlm}^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.103)$$

sendo \mathcal{N} uma constante de normalização, α o parâmetro variacional e n, l e m sendo os números quânticos. Uma das vantagens de orbitais 1s gaussianos é a simplificação do produto de duas gaussianas com centradas em átomos distintos ter como resultado uma nova gaussiana. De fato, temos que

$$\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{\text{GTO}}(p, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P) \quad (2.104)$$

onde

$$K_{AB} = \left(\frac{2\alpha\beta}{\pi p} \right)^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{p} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.105)$$

com $p = \alpha + \beta$ e o novo centro sendo

$$\mathbf{R}_P = (\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B) / p. \quad (2.106)$$

Assim, qualquer integral de par de gaussianas pode ser efetuada como uma integral de gaussiano única.

Os orbitais gaussianos primitivos para os orbitais 1s, 2p e 3d são

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.107)$$

$$\phi_{2p_x}(\mathbf{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2} \quad (2.108)$$

$$\phi_{3d_{xy}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \quad (2.109)$$

Base de orbitais gaussianos contraídos (CGF)

Nesse caso procuramos escrever os orbitais como soma de n orbitais gaussianos tal que

$$\phi^{\text{CGF},nlm}(\zeta, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n d_{i\mu} \phi_i^{\text{GTO},nlm}(\zeta^2 \alpha_{i\mu}, \mathbf{r}) \quad (2.110)$$

tal que a diferença entre as duas distribuições, dada por

$$\varepsilon = \int [\phi^{nlm}(\mathbf{r}) - \phi^{\text{CGF},nlm}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \quad (2.111)$$

seja mínima.

Base de orbitais estilo Pople (STO- n G)

Esse conjunto de base consiste em CGF onde as funções $\phi^{\text{CGF},nlm}(\mathbf{r})$ tentam reproduzir a base de Slater (dai o STO) com n gaussianas (dai o n G). A Fig 2.1 apresenta a comparação do orbital de slater 1s com os primeiros orbitais de Pople STO- n G.

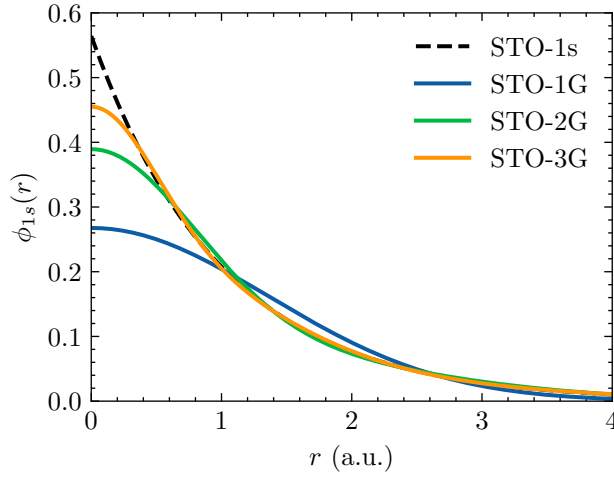


Figura 2.1: Comparação do orbital de Slater com as funções gaussianas de Pople (STO- n G).

A mais famosa delas é a **base primitiva STO-3G** onde são utilizadas 3 gaussianas afim de representar os orbitais 1s de Slater que pode ser representada por

$$\phi^{\text{STO-3G},1s}(\zeta = 1, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.112)$$

$$\phi^{\text{STO-3G},2s}(\zeta = 1, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.113)$$

$$\phi^{\text{STO-3G},2p}(\zeta = 1, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},2p}(\alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.114)$$

e como exemplo temos que

$$\begin{aligned} \phi^{\text{STO-3G},1s}(\zeta = 1, \mathbf{r}) = & 0.444635 \phi^{\text{GTO},1s}(\alpha = 0.109818, \mathbf{r}) + 0.535328 \phi^{\text{GTO},1s}(\alpha = 0.405771, \mathbf{r}) \\ & + 0.154329 \phi^{\text{GTO},1s}(\alpha = 2.22766, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.115)$$

Essa base é bem estabelecida para elementos da 1ª linha da tabela periódica (Li a F), mas pode ser estendida para elementos da 2ª linha (Na a Cl) também.

Base de orbitais split valence

Nesse conjunto de bases introduzimos mais funções afim de separar a parte mais interna dos orbitais e a parte mais externa dos orbitais.

Um exemplo é dobrar o conjunto de funções tal que teremos dois parâmetros, ζ e ζ' para

descrever cada orbital. Esse conjunto de base é denominado **double zeta**, e um exemplo desse conjunto é o **6-31G** onde as 6 primeiras funções representam o orbital mais interno (1s), enquanto que os orbitais de valência são representados com 3 gaussianas para um parâmetro ζ e 1 gaussiana para outro parâmetro $\zeta' > \zeta$. Para os átomos da 1ª linha da tabela periódica (Li a F) teremos

$$\phi_{1s}(\zeta, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^6 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.116)$$

$$\phi_{2s}(\zeta, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.117)$$

$$\phi'_{2s}(\zeta', \mathbf{r}) = d'_1 \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta'^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.118)$$

$$\phi_{2p}(\zeta, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},2p}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.119)$$

$$\phi'_{2p}(\zeta', \mathbf{r}) = d'_1 \phi_i^{\text{GTO},2p}(\zeta'^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.120)$$

e para o H temos

$$\phi_{1s}(\zeta, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 d_i \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.121)$$

$$\phi'_{1s}(\zeta', \mathbf{r}) = d'_1 \phi_i^{\text{GTO},1s}(\zeta'^2 \alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.122)$$

Existem também orbitais **triple zeta** como o **6-311G**, orbitais **quadruple zeta**, orbitais **5 zeta** e assim por diante.

Bases polarizadas e difusas

Até aqui usamos somente orbitais do tipo-s ou tipo-p para construir as bases.

- **polarizados:** adição de orbitais tipo-d em átomos da 1ª linha Li-F e orbitais tipo-p para H. Como exemplo, temos **6-31G*** que adiciona orbitais do tipo-d para os elementos pesados. Adicionando os orbitais do tipo-p para o H teremos o conjunto **6-31G****.
- **difusos:** adição de orbitais tipo-s e tipo-p com $\zeta \gg 1$ em átomos não-H tal que tenha um decaimento lento, como exemplo temos o **6-31+G**. Se adicionarmos orbitais difusos tipo-s em átomos de H teremos **6-31++G**.
- **polarizados e difusos:** combinação dos dois anteriores. Exemplo, **6-31+G*** com funções polarizadas e difusas apenas em átomos pesados, e **6-31+G**** com funções polarizadas em átomos pesados e hidrogênio, bem como funções difusas em átomos pesados.

Bases consistentes com correlação

A ordem da inclusão de bases polarizadas deve seguir a ordem da energia de correlação. Assim, primeiro 1d, depois 2d 1f, depois 3d 2f 1g, e assim por diante.

	H	Li-F	Na-Cl
cc-pVDZ	[2s 1p] → 5 funções.	[3s 2p 1d] → 14 funções.	[4s 3p 1d] → 18 funções.
cc-pVTZ	[3s 2p 1d] → 14 funções.	[4s 3p 2d 1f] → 30 funções.	[5s 4p 2d 1f] → 34 funções.
cc-pVQZ	[4s 3p 2d 1f] → 30 funções.	[5s 4p 3d 2f 1g] → 55 funções.	[6s 5p 3d 2f 1g] → 59 funções.
aug-cc-pVDZ	[3s 2p] → 9 funções.	[4s 3p 2d] → 23 funções.	[5s 4p 2d] → 27 funções.
aug-cc-pVTZ	[4s 3p 2d] → 23 funções.	[5s 4p 3d 2f] → 46 funções.	[6s 5p 3d 2f] → 50 funções.
aug-cc-pVQZ	[5s 4p 3d 2f] → 46 funções.	[6s 5p 4d 3f 2g] → 80 funções.	[7s 6p 4d 3f 2g] → 84 funções.

O conjunto aumentado caracterizado pelo prefixo **aug-** inclui as funções difusas.

2.4.2 Equações de Roothan

Usando a representação dos orbitais moleculares no conjunto de base, Eq. (2.98), podemos escrever as equações de HF, Eq. (2.95), em termos de

$$\hat{F} \sum_{v=1}^B c_{vk} |\phi_v\rangle = \epsilon_k \sum_{v=1}^B c_{vk} |\phi_v\rangle \quad (2.123)$$

e efetuando o produto interno com $|\phi_\mu\rangle$, chegamos a

$$F_{\mu v} c_{vk} = \epsilon_k S_{\mu v} c_{vk} \quad (2.124)$$

onde $S_{\mu v}$ são os elementos de matriz da integral de overlap, e os elementos de matriz do operador de Fock são

$$F_{\mu v} = \langle \phi_\mu | \hat{F} | \phi_v \rangle. \quad (2.125)$$

As Eqs. (2.124) são denominadas de **equações de Roothan-Hartree-Fock** e são equivalentes as equações de HF mas agora utilizando um conjunto de base específico.

2.4.3 Método auto-consistente

No procedimento auto-consistente (SCF, do inglês **Self Consistent Field**) é necessário decidir a forma dos orbitais e inseri-los.

Para uma molécula de camada fechada, mantém-se o mesmo orbital molecular ψ_i para os dois elétrons emparelhados, e isso é chamado de **RHF** (Hartree-Fock Restrito). Por exemplo, no caso do átomo de Be (berílio com $Z = 4$), a função de onda no RHF é escrita da seguinte forma

$$\Psi_{\text{RHF}}^{(\text{Be})}(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) |\uparrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) |\downarrow\rangle \\ \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) |\uparrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) |\downarrow\rangle \\ \psi_{1s}(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{r}_3) |\downarrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_3) |\uparrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_3) |\downarrow\rangle \\ \psi_{1s}(\mathbf{r}_4) |\uparrow\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{r}_4) |\downarrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_4) |\uparrow\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{r}_4) |\downarrow\rangle \end{vmatrix}, \quad (2.126)$$

com uma redução dimensional do problema pela metade. Note que embora tenhamos 4 elétrons, temos apenas dois orbitais moleculares a serem otimizados, o 1s e o 2s.

No caso de moléculas de camada aberta, o método acima não pode ser usado, sendo necessário outro método. No caso do **ROHF** (Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta), utiliza-se o mesmo método do RHF para elétrons emparelhados, atribuindo um orbital molecular ψ_i fixo, enquanto o elétron desemparelhado recebe uma função de onda diferente. Tomando o átomo de Li (lítio com $Z = 3$) como exemplo podemos escrever

$$\Psi_{\text{ROHF}}^{(\text{Li})}(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(r_1) |\uparrow\rangle & \psi_{1s}(r_1) |\downarrow\rangle & \psi_{2s}(r_1) |\uparrow\rangle \\ \psi_{1s}(r_2) |\uparrow\rangle & \psi_{1s}(r_2) |\downarrow\rangle & \psi_{2s}(r_2) |\uparrow\rangle \\ \psi_{1s}(r_3) |\uparrow\rangle & \psi_{1s}(r_3) |\downarrow\rangle & \psi_{2s}(r_3) |\uparrow\rangle \end{vmatrix}, \quad (2.127)$$

No entanto, há um problema com esse método. No caso de $\psi_{1s}(r_1) |\uparrow\rangle$ e $\psi_{2s}(r_1) |\uparrow\rangle$, os spins são paralelos, havendo interação por meio do potencial de troca. Isso não ocorre para $\psi_{1s}(r_1) |\downarrow\rangle$. Em outras palavras, as energias de $\psi_{1s}(r_1) |\uparrow\rangle$ e $\psi_{1s}(r_1) |\downarrow\rangle$ tendem a ser diferentes, mas, no caso do ROHF, essas energias são forçadas a serem iguais, gerando erros. Tal fenômeno se chama **contaminação de spin**.

Para resolver esse problema, no **UHF** (Hartree-Fock Não Restrito de Camada Aberta), todos os orbitais podem ter formas diferentes. No caso do átomo de Li, usado no exemplo anterior, a função de onda no UHF é definida como

$$\Psi_{\text{UHF}}^{(\text{Li})}(x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_a(r_1) |\uparrow\rangle & \psi_b(r_1) |\downarrow\rangle & \psi_c(r_1) |\uparrow\rangle \\ \psi_a(r_2) |\uparrow\rangle & \psi_b(r_2) |\downarrow\rangle & \psi_c(r_2) |\uparrow\rangle \\ \psi_a(r_3) |\uparrow\rangle & \psi_b(r_3) |\downarrow\rangle & \psi_c(r_3) |\uparrow\rangle \end{vmatrix}, \quad (2.128)$$

onde cada orbital molecular ψ_i pode ter uma energia distinta. A figura abaixo representa graficamente os três métodos descritos acima.

Assim, no UHF, os orbitais moleculares ψ_i são mais flexíveis do que no RHF e no ROHF, produzindo assim resultados mais precisos do que ambos os métodos. No entanto, como todos os ψ_i são definidos de forma diferente, a quantidade de cálculo é o dobro em comparação ao RHF e ao ROHF.

O procedimento auto-consistente é descrito como

1. Decida a geometria do sistema que deseja resolver: $\{R_A\}, \{Z_A\}, N$ e defina o tipo de conjunto de base;
2. Defina o conjunto de base ϕ_μ a ser utilizado;
3. Calcule as integrais $S_{\mu\nu}, h_{\mu\nu}, J_{\mu\nu}$ e $K_{\mu\nu}$ usando o conjunto de base ϕ_μ ;
4. Inicialize o método com um chute inicial para os coeficientes $c_{\mu k}^n$;
5. Calcule a matriz de Fock $F_{\mu\nu}$;
6. Resolva a Eq de Roothan-HF para novos coeficientes $c_{\mu k}^{n+1}$;

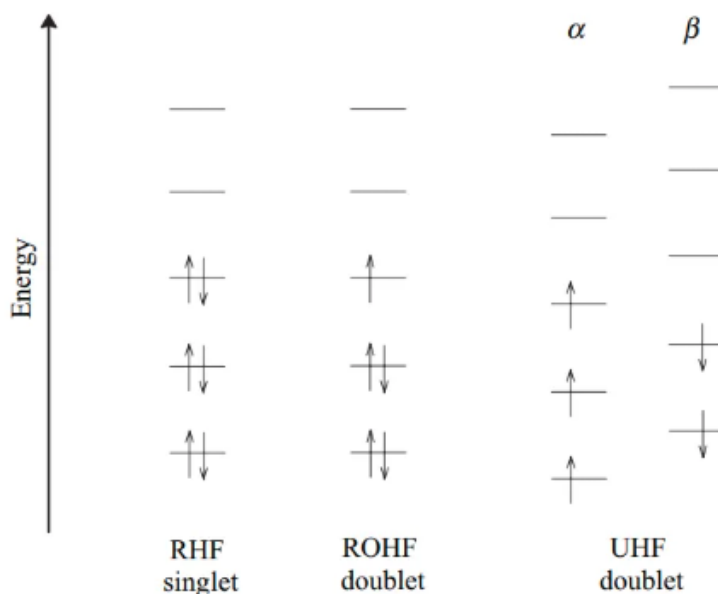


Figura 2.2: Diferença entre os métodos RHF, ROHF e UHF.

7. Verifique a convergência $c_{\mu k}^{n+1} = c_{\mu k}^n$. Se for verdadeiro, pare o cálculo e siga para o item 8. Caso contrário volte ao item 4.
8. Por fim, obtenha a forma dos orbitais moleculares (MO) a partir de $c_{\mu k}$ e as energias dos MOs a partir de ϵ_k .

Isso pode ser representado graficamente por um fluxograma como na Fig. 2.3.

2.4.4 Energia Total

A energia eletrônica da molécula E_0 não é igual a soma dos autovalores das equações de HF, $E_0 \neq \sum_{i=1}^N \epsilon_i$. De fato, podemos notar que

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} + \frac{1}{2}(\hat{J} - \hat{K}) | \psi_i \rangle \quad (2.129)$$

enquanto que os autovalores de HF são obtidos da Eq. (2.95) como sendo

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} | \psi_i \rangle \quad (2.130)$$

de tal modo que podemos escrever

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{J} - \hat{K} | \psi_i \rangle \quad (2.131)$$

A energia total da molécula deve levar em conta a repulsão eletrostática entre os núcleos tal

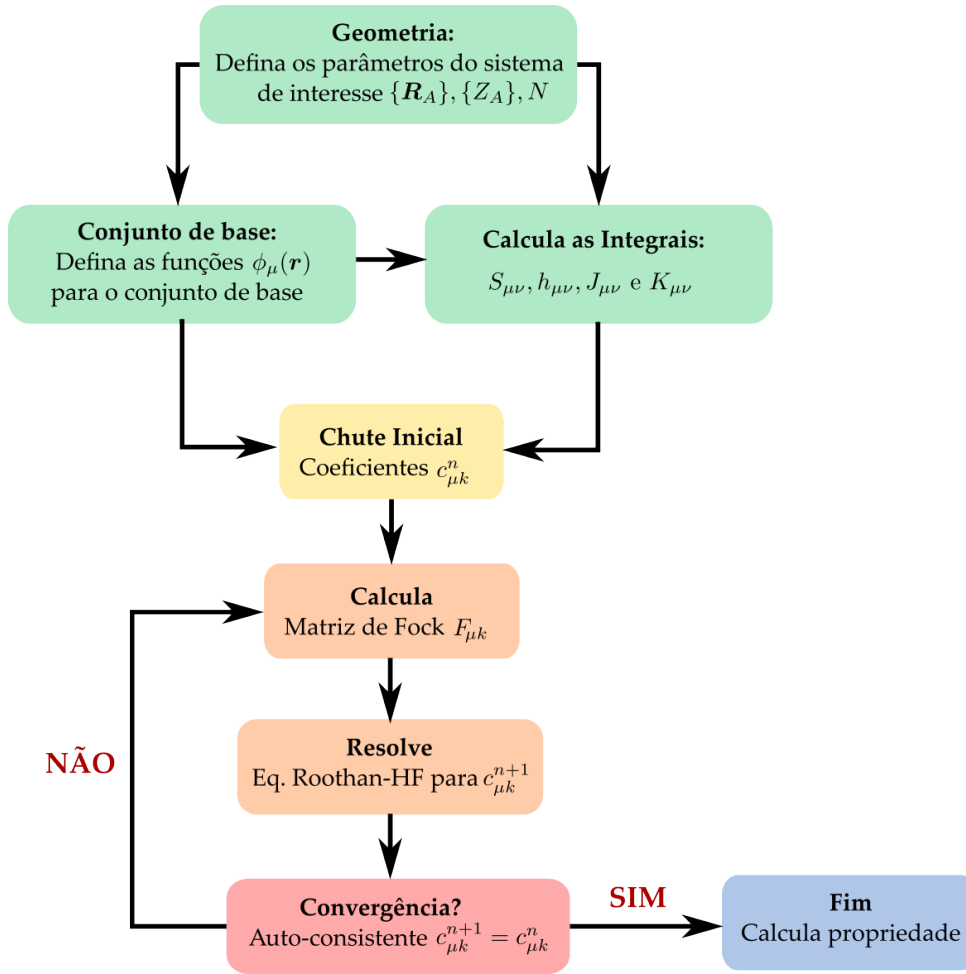


Figura 2.3: Método auto-consistente (SCF) para resolução das equações de Roothan-Hartree-Fock

que

$$E_{\text{tot}} = E_0 + V_{nn} \quad (2.132)$$

com

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (2.133)$$

2.4.5 Densidade Eletrônica

Vamos definir o operador de densidade de 1 corpo como sendo dado por

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.134)$$

de modo que o valor esperado desse operador seja calculado como

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{x}^N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] \Psi(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N\end{aligned}\quad (2.135)$$

que pode ser resolvida usando as regras de Slater-Condon.

No caso UHF, onde cada orbital molecular é escrito separadamente, podemos encontrar que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.136)$$

e já no caso RHF, temos

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.137)$$

pois cada orbital molecular ψ_i possui 2 estados de spin, e possuímos apenas $N/2$ orbitais moleculares.

2.5 Discussão de métodos pós-HF