

Introdução aos métodos e desafios no cálculo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas

Leandro Martínez

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

lmartinez@iqm.unicamp.br

Introdução

Átomos e moléculas são formados por prótons, nêutrons e elétrons. Prótons e nêutrons compõem o núcleo, e os elétrons se distribuem ao redor dos núcleos. O raio de um núcleo é aproximadamente mil vezes menor que o raio da região ocupada pelos elétrons. Como os elétrons possuem cargas negativas e os núcleos cargas positivas, eles se atraem, o que fornece a interação fundamental para a estabilidade de átomos e moléculas.

As propriedades físico-químicas dos átomos e moléculas são consequência da distribuição espacial dos núcleos, que define a geometria de uma molécula, e dos elétrons. As interações entre átomos diferentes, que levam a formação das moléculas, se dá pelo conjunto das atrações entre elétrons de um átomo e os núcleos dos outros. Contribuem negativamente para a formação destas ligações a repulsão entre elétrons e entre os núcleos. De forma simplificada é possível dizer que os núcleos são partículas, no que concerne às propriedades químicas de quase todas as substâncias. No entanto, as propriedades dos elétrons não podem ser descritas tomando estes como “corpos” bem definidos. São, para a maioria das propriedades interessantes do ponto de vista químico, ondas. Ondas no sentido de que são funções espaciais que possuem um comportamento temporal periódico. As funções espaciais que descrevem os elétrons não possuem interpretação física imediata. Na verdade, as propriedades físicas estão associadas à probabilidade de existência do elétron em um dado ponto do espaço e em um dado instante de tempo. Estas probabilidades podem ser calculadas a partir das funções de onda e, por esta razão, são estas as que descrevem o comportamento dos elétrons.

Mais do que a dinâmica das funções de onda, a distribuição espacial dos elétrons (as probabilidades de ocorrência do elétron em cada região do espaço) é o que determina as propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas. Existe, assim, um interesse enorme na possibilidade de conhecer para um dado sistema químico, qual a distribuição de todos os seus elétrons no espaço. Este é um problema que foi em

certo sentido solucionado nas primeiras décadas do século XX, quando as equações que descrevem estas distribuições foram adequadamente formuladas. No entanto, a resolução destas equações é muito complicada, exigindo algoritmos e métodos computacionais bastante sofisticados.

O desenvolvimento destes métodos esteve historicamente associado ao nome de físicos e químicos, tendo gerado alguns prêmios Nobel. Isto se deveu provavelmente porque a formulação dos problemas requer razoável conhecimento de química e, principalmente, uma noção precisa de quais sistemas vale a pena estudar. No entanto, uma vez formulados os problemas, todo o esforço consiste na elaboração de algoritmos matemáticos de otimização e de métodos matriciais. Estranhamente a comunidade matemática está pouco integrada aos esforços ainda muito importantes para o desenvolvimento destas técnicas. A maior parte dos novos algoritmos que surgem são ainda criados por químicos e físicos e esforços computacionais estão direcionados principalmente para a paralelização dos métodos tradicionais. Em particular, no Brasil, podemos dizer com razoável certeza que não há grupos de químicos computacionais colaborando de forma próxima com matemáticos. Estes métodos, não obstante estejam muito desenvolvidos por 70 anos de pesquisa intensa, não são capazes de cobrir a demanda das aplicações, especialmente na química biológica.

Esta introdução aos métodos atualmente utilizados para o cálculo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas pretende despertar o interesse da comunidade matemática ao problema. Pretende, ainda, ser um texto livre da linguagem usada nos textos de físico-química ou química computacional onde se mesclam conceitos físicos e químicos com problemas puramente matemáticos. Não se espera que o leitor possa partir deste texto para o desenvolvimento direto de algoritmos, mas sim que a leitura de textos mais especializados seja facilitada por uma visão mais global do problema, seus métodos, notações e desafios.

O problema da estrutura eletrônica

No que concerne a distribuição espacial dos elétrons em torno dos núcleos dos átomos isolados ou pertencentes a uma molécula, os elétrons não podem ser considerados como partículas. Sua massa não é desprezível, mas seu comportamento deve ser descrito por uma onda. Uma vez reconhecido isto, Erwin Schrödinger postulou, com base em argumentos físicos, que as ondas capazes de descrever o comportamento de diferentes partículas (em

particular elétrons) deveriam ser soluções da equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, t) + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1)$$

em que h é a constante de Planck ($\hbar = h/2\pi \approx 1.054 \times 10^{-34}$ Js), m é a massa da partícula, V é o potencial ao qual a partícula está submetida e ∇^2 é o operador Laplaciano, associado à energia cinética das partículas. Diferentes sistemas (átomos, moléculas, potenciais elétricos uniformes, etc.) se caracterizam por diferentes formas do potencial V . A onda que descreve o comportamento espacial e temporal da partícula é $\Psi(x, t)$, solução da equação. Estas soluções são funções das variáveis espaciais e do tempo, e assumem valores complexos.

Para obter a equação da onda, supõe-se que seu comportamento temporal é independente do seu comportamento espacial. Em potenciais independentes do tempo ($V(x, t) = V(x)$), isto simplifica a resolução da equação (1) porque permite a separação de variáveis, isto é, permite que Ψ seja escrita como $\Psi(x, t) = \phi(x)\theta(t)$. Com um pouco de manipulação algébrica, chega-se à equação com variáveis separadas

$$\frac{i\hbar}{\theta(t)} \frac{d\theta(t)}{dt} = \frac{1}{\phi(x)} \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \phi(x) \right] + V(x) \quad (2)$$

Como nestas condições cada um dos lados da equação depende de variáveis diferentes, ambas devem ser constantes, levando a duas equações independentes. A equação dependente do tempo possui solução simples, da forma $\theta(t) = Ae^{-i\omega t}$, que é ondulatória, de acordo com o conceito de “onda” do elétron. A propagação temporal da onda é importante para o estudo da dinâmica de sistemas, mas a maior parte das propriedades de sistemas atômicos e moleculares são consequência da distribuição espacial de seus elétrons e da posição de seus núcleos. Isto faz imprescindível a resolução da parte independente do tempo da equação (2). O valor de ω na solução da equação dependente do tempo é a frequência angular da onda associada e, portanto, a energia desta onda deve ser dada por $E = \hbar\omega$, de acordo com a Lei de Planck, que é um princípio físico independente e anterior à equação de Schrödinger. Este resultado, consistente, é obtido admitindo que o valor constante de ambos os lados da equação (2) é $\hbar\omega$. Desta forma, a constante tem unidade de energia e, portanto, ao estado descrito pela função $\phi(x)$ em (2) corresponde um valor definido de energia, ou seja,

$$\frac{1}{\phi(x)} \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \phi(x) \right] + V(x) = \hbar\omega$$

que, de forma equivalente, pode ser escrito por

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \phi(x) + V(x)\phi(x) = E\phi(x). \quad (3)$$

Esta é uma equação de autovalores para a qual existem soluções $\phi(x)$ (autovetores ou autofunções), para cada valor de energia E (autovalores). A natureza da equação acima expressa a importante propriedade dos sistemas quânticos de possuir estados discretos, com energias definidas. Cada estado se caracteriza por uma distribuição espacial de suas partículas, descrita pela função ϕ e por uma energia E . O estado de menor energia, descrito pela função que corresponde ao menor autovalor de (3), é chamado *estado fundamental*. Os estados com energias maiores são chamados *estados excitados*. Diferentes soluções de (3) podem corresponder ao mesmo autovalor (possuindo, assim, a mesma energia). Neste caso, diz-se que há *degenerescência* entre os estados. Diferentemente da solução da equação da parte dependente do tempo, só é possível resolver analiticamente esta equação para sistemas simples (o que significa $V(x)$ simples). Existem soluções triviais para sistemas de uma única partícula em um potencial quadrado ($V(x) = 1$ para $-1 < x < 1$ e $V(x) = 0$ para $|x| \geq 1$, por exemplo) e progressivamente mais difíceis para diversos sistemas que possuem potenciais mais complexos. Não é possível obter soluções analíticas para sistemas de interesse químico a não ser para um único, e também o mais simples, átomo. Como o operador que define (3) é “hermitiano”, seus autovalores são reais, o que é consistente com o conceito de energia.

O sistema mais simples que pode representar a interação entre um elétron e um núcleo é o modelo do átomo de Hidrogênio. Este modelo consiste em um único elétron, com carga negativa, sendo atraído por um núcleo de carga positiva de acordo com um potencial de eletrostático (coulômbico). A equação de Schrödinger para este sistema é

$$-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2\phi(r) + \frac{1}{r}\phi(r) = E\phi(r)$$

que difere da equação geral apenas em que a massa passa a ser a massa do elétron, m_e , e o potencial é definido, sendo inversamente proporcional à distância do elétron em relação ao núcleo, $1/r$ (o núcleo é colocado na origem e $r = |x|$). Este sistema é o único que representa um sistema atômico que possui solução analítica. Sua resolução é bastante complicada e foi feita por Schrödinger em 1928 juntamente com a apresentação de sua equação. As soluções desta equação descrevem com todo o detalhe a estrutura do átomo de Hidrogênio e correspondem com enorme exatidão às observações experimentais.

Resumindo, determinar a estrutura eletrônica de moléculas é fundamental para a compreensão de muitos fenômenos da química. De forma grosseira, o problema se resume a resolver a equação de Schrödinger uma vez definido o sistema e, portanto, a função potencial. Isto é feito separando a equação em uma parte dependente e uma parte independente do tempo e resolvendo as duas de forma separada. A parte dependente do

tempo tem pouca importância no que concerne à estrutura das moléculas e, portanto, é simplesmente ignorada na maior parte dos casos, além de ser muito simples de resolver quando o potencial não varia. O trabalho passa a ser resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, o que não é possível de ser feito de forma analítica a não ser para casos muito simples. Sistemas mais complexos (mais de um elétron, ou mais de um núcleo) requerem soluções numéricas, e algumas técnicas existem com este fim.

Sistemas multi-eletrônicos

Antes de tentar encontrar a função de onda que descreve um sistema com vários núcleos e vários elétrons é necessário formular precisamente a equação de Schrödinger correspondente. A partir de agora, a equação de Schrödinger, como apresentada em (3), será um pouco simplificada porque usaremos unidades diferentes, conhecidas como unidades atômicas. Nenhum conceito nem método é alterado por isso e este não deve ser um ponto de atenção, a não ser para que não suprenda o desaparecimento das constantes \hbar e m_e , presentes nas equações até agora.

Em primeiro lugar, é necessário ressaltar que todas as tentativas de encontrar a estrutura eletrônica de um sistema parte do princípio de que as coordenadas dos núcleos são fixas. A otimização das coordenadas nucleares para a obtenção de energias menores é outro aspecto, também importante mas diferente, conhecido como *otimização de geometria molecular*. Esta otimização pode ser feita de forma separada ou simultaneamente à determinação da estrutura eletrônica, mas não será o foco aqui. Desta forma, apenas as coordenadas dos elétrons são variáveis dos problemas que serão discutidos.

Logo, se há M núcleos, teremos um conjunto de M pontos no espaço com coordenadas fixas e cargas correspondentes às cargas dos núcleos de interesse (por exemplo, a carga do núcleo de Carbono é +6). Os núcleos se repelem, mas uma vez que suas coordenadas serão fixas, a contribuição da repulsão nuclear para a energia total do sistema não aparece explicitamente e pode ser posteriormente incorporada à energia do sistema como uma constante.

O sistema terá N elétrons. Cada elétron é descrito por três coordenadas espaciais, de forma que a função de onda, incognita do nosso problema, terá $3N$ variáveis. Desta forma, a função $\psi(x)$ passa a ser melhor representada pela função das coordenadas dos elétrons, $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$.

As componentes da equação de Schrödinger de um sistema multi-eletrônico são:

1. A energia cinética dos elétrons (o termo Laplaciano na equação), que, havendo N elétrons, é a soma sobre todos os elétrons da energia cinética de cada elétron.

2. A atração entre cada elétron e os núcleos. Se há N elétrons e M núcleos, existem $N \times M$ interações entre elétrons e núcleos. São interações atrativas (aparecem com um sinal negativo) e são uma parte do potencial V deste sistema. As atrações entre elétrons e núcleos são eletrostáticas e, portanto, inversamente proporcionais às distâncias entre elétrons e núcleos, além de serem proporcionais às cargas dos núcleos. As cargas dos núcleos são geralmente representadas pela letra Z . As cargas dos elétrons (todas iguais) são também fundamentais para estas interações, mas o uso de unidades atômicas as fazem desaparecer das equações.

3. A repulsão entre elétrons. Os elétrons, com carga negativa, repelem-se, aumentando a energia do sistema. Os elétrons se repelem também por interações eletrostáticas, inversamente proporcionais à distância entre eles.

Desta forma equação de Schrödinger para um sistema multi-eletrônico com N elétrons e M núcleos é

$$H\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (4)$$

com

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

que nada mais é que o Hamiltoniano composto pelo termo de energia cinética dos elétrons e pelos termos de atração eletrostática entre núcleos e elétrons e de repulsão eletrostática entre elétrons.

A equação de Schrödinger como descrita acima não é, no entanto, completa. As funções de onda devem ainda possuir uma propriedade que dificilmente pode ser formulada na forma de potenciais e, historicamente, foi incorporada como uma restrição à forma da função de onda procurada. Esta propriedade é o princípio de exclusão de Pauli.

O Princípio de Exclusão de Pauli e o spin

O princípio da exclusão de Pauli dita que dois elétrons não podem ocupar o mesmo espaço no mesmo instante de tempo se possuírem o mesmo *spin*. Como as soluções que buscaremos são independentes do tempo, este princípio se resume a buscar soluções nas quais os elétrons não possam ocupar o mesmo espaço com o mesmo *spin*. Se isto acontecer, a função não deve existir, ou, de forma equivalente, ser nula em todo o espaço. Mas o que é o *spin*? O *spin* é uma propriedade das partículas, como sua massa ou carga, mas que assume valores discretos. Por exemplo, os elétrons podem possuir *spin* $+1/2$ ou $-1/2$. Não existe propriedade análoga no mundo macroscópico e, portanto, sua interpretação física consiste na aceitação de sua existência e descrição de suas propriedades. A propriedade

importante do spin, para o cálculo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas, é a sua interação com o spin de outras partículas. Elétrons que ocupam o mesmo espaço, isto é, que são descritos pela mesma função espacial, não podem possuir o mesmo spin. Como o spin só pode ter dois valores é possível, no máximo, encontrar dois elétrons ocupando a mesma região do espaço, necessariamente com spins diferentes.

O efeito do spin dos elétrons sobre as propriedades de uma função de onda molecular é adequadamente representado por qualquer artifício que faça a função de onda satisfazer o princípio de exclusão de Pauli. O valor numérico do spin não é relevante para a descrição da energia das moléculas e, por esta razão, os spins dos elétrons são geralmente chamados de “para cima” e “para baixo”. Suponhamos que temos um sistema com 2 elétrons. Este sistema pode ser representado, portanto, por apenas uma função espacial $\phi(x)$, contanto que os dois elétrons tenham spins diferentes. Por exemplo, os elétrons representados pelas funções

$$\psi_i(x_1, spin) = \phi(x_1) \text{ com spin “para cima” ou } +1/2$$

e

$$\psi_j(x_2, spin) = \phi(x_2) \text{ com spin “para baixo” ou } -1/2$$

podem coexistir na mesma molécula. Agora veremos como é feita uma introdução adequada do ponto de vista matemático do spin na função de onda e mais adiante, com a introdução dos determinantes de Slater, ficará claro porque o artifício utilizado é adequado para que a função de onda satisfaça o princípio de exclusão de Pauli.

Nos métodos desenvolvidos para a obtenção da estrutura eletrônica de moléculas, o spin é usualmente representado por duas funções, α e β , dependentes de uma coordenada ω (adicionada ao conjunto de coordenadas de cada elétron) tais que

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \langle \alpha(\omega), \beta(\omega) \rangle = \langle \beta(\omega), \alpha(\omega) \rangle = 0$$

$$\langle \alpha(\omega), \alpha(\omega) \rangle = \langle \beta(\omega), \beta(\omega) \rangle = 1,$$

ou seja, α e β devem ser ortonormais (z^* indica “conjugado de z ” neste trabalho). Assim, os elétrons devem possuir, além das três coordenadas cartesianas, uma quarta coordenada ω que determina o seu spin. A dependência das funções de onda com o spin é expressa transformando a função de onda em um produto de uma função espacial e uma função do spin. Estas funções de onda com spin são geralmente denominadas *spin-orbitais* e têm, por exemplo, a forma

$$\chi(x_i, \omega) = \phi(x_i)\alpha(\omega)$$

na qual ϕ é a componente espacial e α é a função de spin. Assumir a dependência das funções de onda em relação ao spin não é suficiente para satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, já que o Hamiltoniano, como definido em (5), não opera sobre ele. Isto é contornado fazendo com que as funções procuradas sejam também antissimétricas em relação à ao intercâmbio de dois elétrons, isto é,

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_l, \dots, x_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_l, \dots, x_k, \dots, x_N),$$

onde x_i é a 4-cepta de coordenadas do elétron i . A partir de agora, o vetor x_i de coordenadas de um elétron representará as três coordenadas cartesianas e a coordenada de spin, ou seja,

$$x_i = \begin{pmatrix} x_{1,i} \\ x_{2,i} \\ x_{3,i} \\ \omega_i \end{pmatrix}.$$

Na verdade a antissimetria tem um significado físico associado à indistinguibilidade dos elétrons. Nenhuma propriedade do sistema pode ser alterada pela troca de dois elétrons, uma vez que todos são exatamente equivalentes. As propriedades físicas do sistema, como veremos, estão associadas ao quadrado das funções de onda, e então funções antissimétricas satisfazem esta condição. As funções devem ser antissimétricas, e não simétricas, por razões mais complexas associadas ao tipo de partícula que os elétrons são, chamadas *férmions*, que não cabe aqui discutir. O spin aparece nas equações dos métodos de determinação da estrutura eletrônica como uma propriedade independente e que, geralmente, é integrada, sobre a variável ω , para sua eliminação das equações. A antissimetria aparece de forma constante e evidente em todas as metodologias existentes, mas as funções de spin α e β aparecem apenas de forma transiente na dedução dos métodos e sua importância parece ser menor. Em geral, no entanto, sua integração provoca ligeiras modificações nas equações que são fundamentais para o significado dos resultados.

No que concerne ao desenvolvimento de métodos para o cálculo da estrutura eletrônica de moléculas, basta a familiarização com as funções de spin e sua manipulação. A importância do spin na dedução das equações de cada método ficará mais clara quando estas forem estudadas, já sua interpretação física continuará difusa, não devendo isto ser um motivo de maior preocupação.

Probabilidades e valores esperados

Dadas a função de onda de um determinado sistema quântico, é importante saber como determinar o valor de diferentes propriedades. Por exemplo, dada a função de

onda que descreve o elétron no átomo de hidrogênio, qual a sua energia? Qual o seu momento angular? Qual a sua energia cinética? A relação entre a função de onda e as propriedades em um sistema quântico também foi postulada nos primeiros anos da teoria, e sua interpretação se deveu principalmente a Niels Bohr. Por analogia à mecânica clássica ondulatória, que dita que a intensidade de uma onda é proporcional ao quadrado de sua amplitude, postulou-se que a probabilidade de se encontrar uma partícula descrita por uma função de onda $\psi(x)$ em uma região do espaço é

$$\int \psi^*(x)\psi(x)dx$$

sendo a integração sobre a região do espaço desejada. Como caso particular, a integração sobre todo o espaço deve ser $\langle \psi, \psi \rangle = 1$, já que a probabilidade de que a partícula seja encontrada em algum lugar deve ser igual a 1.

De forma semelhante, o valor esperado das propriedades, em mecânica quântica, está associado à probabilidade de que a partícula possua um valor determinado desta propriedade. Isto se postulou da seguinte forma: se ψ é a função de onda que descreve a partícula e O é o operador que, dada a função de onda, calcula a propriedade desejada, o valor esperado dessa propriedade deve ser $\langle \psi, O\psi \rangle$. No caso particular mais importante para o cálculo da estrutura eletrônica de moléculas, a energia de um sistema deve ser dada por

$$E = \langle \psi, H\psi \rangle \quad (6)$$

sendo H o operador Hamiltoniano, já apresentado, que compõe a equação de Schrödinger original. Estes valores de energia devem corresponder aos autovalores da equação (4) para cada autofunção. No entanto, o cálculo desta energia pela equação (4) só é possível se a função de onda é conhecida. Na prática, como quase sempre se conhecem apenas aproximações da função de onda, a energia é calculada pelo seu valor esperado, usando a definição (6).

Dadas então soluções da equação (4) que satisfaçam as condições do princípio de exclusão de Pauli, tem-se a distribuição eletrônica do seu sistema, átomo ou molécula. O método de Hartree-Fock é uma forma muito inteligente de conseguir este objetivo de forma aproximada.

Minimizadores da energia

A equação de Schrödinger dá as energias que um sistema pode assumir uma vez conhecidas as funções de onda associadas a cada estado. A forma mais simples de encontrar aproximações de soluções da equação (4) com sentido físico é propor “funções teste” que

satisfaçam o princípio de exclusão de Pauli. Entre estas funções teste escolhem-se aquelas que minimizam o quociente de Rayleigh

$$\frac{\langle \psi_t, H\psi_t \rangle}{\langle \psi_t, \psi_t \rangle} \quad (7)$$

dando assim, de acordo com o princípio variacional, a melhor aproximação da energia, entre as funções testadas. A energia associada à função teste, que não necessariamente é solução da equação de Schrödinger original, é dada por $E_t = \langle \psi_t, H\psi_t \rangle$. Assume-se, como uma hipótese razoável, que a função que dá a menor energia também é aquela mais semelhante à função de onda solução de (4).

Funções teste propostas ao acaso dificilmente serão minimizadores do quociente de Rayleigh. Este deve possuir vários “pontos críticos”, que correspondem aos diferentes autovalores de (4). Na prática, o que se faz é buscar funções em um subespaço formado apenas por funções antissimétricas que podem ser geradas de uma forma conveniente.

O problema de propor funções teste que satisfaçam o princípio de exclusão de Pauli e que, portanto, sejam antissimétricas em relação à troca de elétrons, foi solucionado por Slater: dada uma função que é um produto de funções monoelétrônicas independentes, basta tomar uma combinação (que, como veremos, será não-linear) de funções desta forma tal que os elétrons sejam trocados em cada termo da combinação, de forma que a soma total seja antissimétrica em relação à sua troca. Para um sistema com N elétrons seriam necessárias N funções (ou orbitais monoelétrônicos) com variáveis independentes, cuja notação $\chi_i(x_j)$ representa o spin-orbital χ_i como função das coordenadas do elétron j . Slater mostrou ainda estas combinações podem ser representadas na forma de determinantes

$$\psi_t(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

nos quais a antissimetria é bastante evidente: a troca das coordenadas de dois elétrons corresponde à troca de duas linhas do determinante, com o qual este troca de sinal. Além disso, se duas colunas forem iguais, como no caso em que $\chi_1 = \chi_2$, o determinante é zero, de acordo com o princípio de que não podem existir dois elétrons descritos por funções de onda e spin iguais. Como os spin-orbitais são o produto de uma função espacial por uma função de spin (α ou β), um determinante formado por N spin-orbitais possui, na verdade, $N/2$ funções espaciais diferentes, satisfazendo a condição de que cada função espacial possa representar dois elétrons com spins diferentes, não anulando o determinante. O termo

$(N!)^{-1/2}$ é uma constante de normalização associada ao número de permutações possíveis entre elétrons.

As funções geradas pelos determinantes de Slater não são, necessariamente, soluções da equação de Schrödinger original. Não existe nenhuma restrição sobre a escolha do conjunto de funções $\{\chi_i\}$ mas, mesmo assim, a restrição de que a função total tenha a forma de um determinante limita sua capacidade de representar soluções de (4). As soluções exatas da equação de Schrödinger devem também ser antissimétricas em relação à troca de elétrons mas não devem, necessariamente, ter a forma de um produto de funções monoelétrônicas. A melhor função possível que tem esta forma é aquela que minimiza o quociente (7) no subespaço destas funções e o valor da energia desta função é a *energia de Hartree-Fock limite*. Esta energia, de acordo com o princípio variacional, é necessariamente maior ou igual à energia da solução exata da equação de Schrödinger e será tanto menor quanto mais esta solução se assemelhar a uma combinação de funções monoelétrônicas na forma (8).

A energia dos determinantes de Slater

A energia E_t de uma função de onda que tem a forma de um determinante de Slater, dada por $E_t = (\psi_t, H\psi_t)$ pode ser calculada em função da forma das funções do conjunto $\{\chi_i\}$ e vale

$$E_t = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(x_k), h\chi_i(x_k) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa|bb] - [ab|ba] \quad (9)$$

onde N é o número de elétrons e

$$h = -\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l}{r_{kl}}$$

sendo M o número de núcleos e r_{kl} a distância entre o elétron k e o núcleo l . A notação $[ab|cd]$ representa a integral

$$\int \chi_a^*(x_i) \chi_b(x_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_c^*(x_j) \chi_d(x_j) dx_i dx_j$$

na qual x_i e x_j as coordenadas dos elétrons i e j e r_{ij} a distância entre eles. As funções χ , ou spin-orbitais, podem ser sistematicamente variados em busca de uma energia menor dada por (9). Estas funções são, de fato, as “variáveis” do problema de otimização.

As equações de Hartree-Fock

Vimos que o uso dos determinantes de Slater é uma forma conveniente de representar funções antissimétricas e que a energia de uma função de onda desta forma, calculada por (6), pode ser facilmente calculada em função da forma do conjunto de spin-orbitais $\{\chi_i\}$. O desafio é, portanto, encontrar uma forma racional de variar a forma das funções χ de forma a se obter a menor energia, dada por (9). O grande trunfo da técnica de Hartree-Fock, desenvolvida na década de 1930, é que a condição para que uma função de onda ψ_t seja um minimizador da energia foi deduzida analiticamente, gerando um subproblema mais simples. Para isso, os spin-orbitais χ são tomados como as incógnitas da minimização da energia.

O dedução das equações do subproblema partem do cálculo da variação da energia dada uma variação arbitrariamente pequena de um dos spin-orbitais. Dada uma variação da função de onda, a energia varia segundo

$$E_t(\psi_t + \delta\psi_t) = \langle \psi_t + \delta\psi_t, H(\psi_t + \delta\psi_t) \rangle = E(\psi_t) + \{\langle \delta\psi_t, H\psi_t \rangle + \langle \psi_t, H\delta\psi_t \rangle\} + \dots$$

onde

$$\delta E_t = \langle \delta\psi_t, H\psi_t \rangle + \langle \psi_t, H\delta\psi_t \rangle$$

é a variação de primeira ordem em E_t . Uma condição necessária para que ψ_t seja minimizadora da energia é que esta variação seja nula, ou seja, $\delta E_t = 0$. Como a função teste, ψ_t , tem a forma de uma combinação de orbitais monoelétrônicos (os spin-orbitais χ), a variação pode ser feita pela variação de um único spin-orbital,

$$\chi_k \rightarrow \chi_k + \delta\chi_k$$

com o que $\delta E_t = 0$ passa a ser a condição para que a energia da função teste seja estacionária dadas variações na direção da incógnita χ_k .

A restrição adicional de que os spin-orbitais permaneçam ortonormais,

$$\langle \chi_i, \chi_j \rangle = \delta_{ij}$$

permite a dedução da **equação de Hartree-Fock**: a variação de primeira ordem na energia da função teste é nula dadas variações no spin-orbital χ_a quando este é solução da equação

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (10)$$

onde

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{l=1}^M \frac{Z_l}{r_{1l}} \quad (11)$$

é a soma das energias cinéticas e potenciais de atração entre elétron e núcleo, para um único elétron escolhido arbitrariamente para ser o elétron 1. Esta equação é o centro das principais metodologias de cálculo de estrutura eletrônica de átomos e moléculas e precisa ser analisada com cuidado. Em primeiro lugar, definamos os operadores K_b e J_b tais que

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1)$$

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1)$$

de forma que a equação (10) possa ser reescrita de forma simplificada como

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1). \quad (12)$$

As notações $K_b(1)$, $J_b(1)$ e $h(1)$ referem-se aos operadores que atuam sobre funções das coordenadas de um elétron também arbitrariamente denominado elétron 1. Da mesma forma, $\chi_a(1)$ representa o spin-orbital como função das coordenadas desse elétron, i. e. $\chi_a(1) \equiv \chi_a(x_1)$. Esta notação é geral no sentido de que as definições de “elétron 1” ou “elétron 2” apenas pretende ressaltar que as integrais em (10) ou (12) devem ser feitas sobre as variáveis definidas. Como estas equações dão as condições de otimalidade para apenas a função (incógnita) χ_a , o número de elétrons aparece em consequência do número de funções do conjunto $\{\chi_i\}$ e não por referência explícita às coordenadas de cada elétron como variáveis. Como vimos, este conjunto de funções deve ter o mesmo número de elementos que o número de elétrons do sistema, dada a estrutura do determinante de Slater, em (8).

A equação de Hartree-Fock é uma equação de autovalores, o que se pode ver de forma explícita na equação (12). **O operador de Fock**

$$f = h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1)$$

atua sobre o spin-orbital χ_a e a equação tem solução quando isto resulta em um número ε_a multiplicado pelo próprio spin-orbital χ_a . Naturalmente, esta equação tem infinitas soluções, com infinitos autovetores (ou autofunções) associados aos seus respectivos autovalores. Lembremo-nos que a equação de Hartree-Fock é resultado da busca das funções χ_a que tornam a energia do determinante de Slater estacionária com relação à variação da incógnita χ_a . Desta forma, as diversas soluções da equação de Hartree-Fock são diferentes pontos críticos da energia do determinante de Slater como função dos spin-orbitais na direção da variável χ_a . A esta altura é fundamental notar que o determinante de Slater

é antissimétrico também em relação à troca dos spin-orbitais (colunas de (8)) e a energia deste determinante, como calculada em (9) não é sensível à troca de sinal da função de onda (o determinante). Isto faz com que a condição de otimalidade para um dos orbitais seja igual à de todos os outros e então, dadas as soluções da equação de Hartree-Fock, é possível montar determinantes de Slater com diferentes combinações de orbitais selecionados entre estas soluções. Se há N elétrons no sistema, serão necessárias N soluções de (12) já que, se dois elétrons são colocados em um mesmo spin-orbital, o determinante (8) vale zero.

A equação de Hartree-Fock é uma aproximação do problema original de determinar os autovalores e autovetores de (4) garantindo que as soluções sejam funções antissimétricas. A aproximação ocorre em dois momentos: primeiro, quando se assume que as funções de onda devem ter a forma de determinantes de Slater e, segundo, quando força-se a ortonormalidade dos spin-orbitais. Ambas condições são necessárias para a dedução de um problema simplificado, dependente apenas da forma dos spin-orbitais e não mais das coordenadas dos elétrons. Suas soluções permitem a construção de determinantes que, no subespaço das funções que satisfazem as restrições impostas, são minimizadores da energia.

Por fim, a energia do determinante de Slater formado por um conjunto $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$ de autovetores da equação de Hartree-Fock associados ao conjunto de autovalores $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$ é maior quanto maiores forem os autovalores de acordo com

$$E_t = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa|bb] - [ab|ab],$$

sendo o determinante que melhor aproxima a solução de (4) aquele construído com as N soluções de (12) correspondentes aos N menores autovalores. Se a equação de Hartree-Fock pudesse ser resolvida em dimensão infinita, este determinante consistiria de fato na melhor aproximação possível da energia dentro do subespaço dos determinantes de Slater formados por spin-orbitais ortonormais. A energia deste determinante é chamada a *energia de Hartree-Fock limite*.

Resolver a equação de Hartree-Fock pode ser, no entanto, uma tarefa muito complicada. Além de ser uma equação de autovalores em dimensão infinita, é altamente não linear pela natureza do operador K_b . Este operador depende da forma da função χ_a e, portanto, todo método que pretenda encontrar uma solução deve ser iterativo. Estes problemas são contornados da forma mais simples possível: transformando o problema em um problema em dimensão finita pela introdução de uma base e, em seguida, resolvendo de forma iterativa a equação de Hartree-Fock partindo de uma condição inicial qualquer.

A resolução iterativa usando funções de base é conhecida como método do campo auto-consistente (self-consistent field, SCF). Seu sucesso é bastante amplo e é, atualmente, a principal técnica usada em larga escala. No entanto, como veremos, possui notáveis deficiências, como um custo computacional da ordem da quarta potência do número de funções de base, além de não ser globalmente convergente.

Funções de base: as equações de Hartree-Fock-Roothaan

O Princípio de Exclusão de Pauli dita que dois elétrons não podem ocupar a mesma região do espaço e possuírem o mesmo spin. Sistemas moleculares reais possuem, então, um *preenchimento* de seus orbitais (as possíveis configurações espaciais que os elétrons podem assumir) que consiste em seu *emparelhamento* com spins opostos. Cada orbital é preenchido por dois elétrons, possuindo um deles spin $+1/2$ e outro spin $-1/2$ (ou, de forma equivalente, spins α e β). Esta propriedade fez com que duas metodologias para a resolução das equações de Hartree-Fock fossem desenvolvidas: a metodologias de *Hartree-Fock restrito* e *Hartree-Fock irrestrito*. O Hartree-Fock restrito consiste na resolução da equação (12) para sistemas com um número par de elétrons, enquanto que o irrestrito trata o caso geral de um número arbitrário de elétrons. Dificuldades semelhantes permeiam a resolução da equação de Hartree-Fock nos dois métodos e ambos são amplamente utilizados. A maior simplicidade associada a sistemas com um número par de elétrons fará com que apenas o Hartree-Fock restrito seja aqui discutido, e este é uma adequada introdução para o caso geral.

Em sistemas com um número par de elétrons, o número de funções espaciais necessárias é a metade do número total de spin-orbitais. Isto ocorre porque é possível assumir que o preenchimento dos orbitais estará de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli e, portanto, podem existir dois elétrons descritos pela mesma função espacial, conquanto possuam spins opostos. Formalmente, sendo r o vetor de coordenadas cartesianas, isto significa que elétrons descritos pelos spin-orbitais

$$\chi_1 = \phi_1(r)\alpha(\omega)$$

e

$$\chi_2 = \phi_1(r)\beta(\omega)$$

podem coexistir na mesma molécula. Naturalmente, como N elétrons exigem N spin-orbitais, o sistema pode possuir apenas $N/2$ funções de onda espaciais ϕ diferentes não havendo nenhuma perda de informação. Evidentemente isto pode ser feito apenas para sistemas com um número par de elétrons. Esta propriedade insere uma simplificação na

medida em que a equação de Hartree-Fock pode ser modificada, transformando-se em um problema equivalente, mas com a metade do número de funções original. A dedução desta equação modificada é bastante simples e possui a virtude de ilustrar como spin-orbitais podem ser manipulados para a eliminação das funções α e β das equações.

Equações de Hartree-Fock restrito

A equação de Hartree-Fock é da forma

$$f(x_1)\chi_i(x_1) = \varepsilon_i\chi_i(x_1).$$

onde spin-orbital χ_i pode ter spin α ou β . Assumindo que o possui spin α (é irrelevante a escolha), a equação de passa a ser

$$f(x_1)\phi_j(r_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\phi_j(r_1)\alpha(\omega_1)$$

onde ε_j , o autovalor associado à função espacial ϕ_j é idêntico ao autovalor ε_i associado ao spin-orbital χ_i . Multiplicando os dois lados da equação por $\alpha^*(\omega_1)$ e integrando sobre a variável ω_1 tem-se, graças à ortonormalidade das funções de spin,

$$\int \alpha^*(\omega_1)f(x_1)\phi_j(r_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1 = \varepsilon_j\phi_j(r_1)$$

que, pela dependência do operador f em relação à função χ_i , não é possível integrar a equação diretamente para a remoção da função α do lado esquerdo. Escrevendo o operador f de forma explícita, a partir de (10),

$$\int \alpha^*(\omega_1) \left\{ h(1)\phi_j(r_1)\alpha(\omega_1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \phi_j(r_1)\alpha(\omega_1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2)\phi_j(r_1)\alpha(\omega_1)r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) \right\} d\omega_1 = \varepsilon_j\phi_j(r_1) \quad (13)$$

é possível integrar sobre a variável ω_1 no termo associado ao operador h . Isto leva ao termo independente do spin

$$h(r_1)\phi_j(r_1) = \int \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1)d\omega_1 h(r_1)\phi_j(r_1)$$

já que h não depende da função χ_i nem atua sobre a função de spin. No caso de que haja um número N par de elétrons, haverá $N/2$ elétrons com spin α e $N/2$ elétrons com spin β . Assim, metade dos spin-orbitais deve ter spin α e a outra metade deve ter spin β , com o que as somatórias sobre $b \neq a$ podem ser divididas em duas partes, uma na qual os orbitais

b possuem spin α e outra na qual os orbitais tem spin β . Não entraremos em detalhes, mas as integrais sobre $b \neq a$ podem ser feitas diretamente sobre b porque para $b = a$ são nulas. Substituindo o spin-orbital χ_b pelo produto de suas componentes espacial e de spin, é possível simplificar a separação das integrais, rearranjando a equação (13) para

$$\begin{aligned}
\varepsilon_j \phi_j(r_1) &= h(r_1) \phi_j(r_1) \\
&+ \sum_b^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \alpha^*(\omega_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_b(r_2) \phi_j(r_1) dr_2 \\
&+ \sum_b^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \beta^*(\omega_2) \alpha(\omega_1) \beta(\omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_b(r_2) \phi_j(r_1) dr_2 \\
&- \sum_b^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \alpha^*(\omega_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_b(r_1) \phi_j(r_2) dr_2 \\
&- \sum_b^{N/2} \int \alpha^*(\omega_1) \beta^*(\omega_2) \alpha(\omega_2) \beta(\omega_1) d\omega_1 d\omega_2 \int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_b(r_2) \phi_j(r_2) dr_2.
\end{aligned}$$

Devido à ortogonalidade das funções de spin α e β , o último termo se anula e, como todas as outras integrais sobre os spins valem 1, os dois primeiros termos são iguais, de forma que esta equação se resume a

$$\begin{aligned}
\varepsilon_j \phi_j(r_1) &= h(r_1) \phi_j(r_1) + \left[2 \sum_b^{N/2} \int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_b(r_2) dr_2 \right] \phi_j(r_1) \\
&- \left[\sum_b^{N/2} \int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_j(r_2) dr_2 \right] \phi_b(r_1). \quad (14)
\end{aligned}$$

Para simplificar a notação desta equação definem-se os operadores J'_b e K'_b tais que

$$J'_b \phi_j(r_1) = \left[\int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_b(r_2) dr_2 \right] \phi_j(r_1) \quad (15)$$

$$K'_b \phi_j(r_1) = \left[\int \phi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \phi_j(r_2) dr_2 \right] \phi_b(r_1) \quad (16)$$

com o que o operador de Fock restrito, f' , passa a ser

$$f' = h + \sum_b^{N/2} 2J'_b - K'_b$$

e a equação de Hartree-Fock restrita volta a ter a forma de uma equação de autovalores,

$$f' \phi_j(r_1) = \varepsilon_j \phi_j(r_1) \quad (17)$$

A equação de Hartree-Fock restrita é muito semelhante à equação de Hartree-Fock original (12) a não ser por termo “2” multiplicando o operador J'_b . Este detalhe ilustra a importância do tratamento cuidadoso dos spins nas equações.

Finalmente o problema está formulado de forma totalmente inequívoca e dissociada de seus princípios físicos e químicos. Definindo um conjunto de coordenadas nucleares e um número (par) de elétrons, não há nenhuma ambigüidade na formulação do operador h , definido em (11). Da mesma forma, o operador de Fock restrito apenas depende das formas das $N/2$ funções de onda espaciais que podem ser, em princípio, quaisquer. Com estas funções é possível resolver a equação de Hartree-Fock restrita para a obtenção de um novo conjunto de funções e assim, sucessivamente, atingir uma solução auto-consistente no sentido de que as funções introduzidas para a formulação do operador sejam as mesmas que as soluções da equação.

Funções de base

A forma natural, e mais amplamente utilizada, para tornar o a resolução da equação de Hartree-Fock tratável do ponto de vista computacional é a introdução de funções de base. As equações de Hartree-Fock em uma base finita e sua resolução por técnicas matriciais foi principalmente introduzida por C. C. J. Roothaan e, assim, ficaram conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan.

Com o objetivo de resolver a equação de Hartree-Fock restrito (17) é introduzido um conjunto de K funções de base $\{g_\mu(r)|\mu = 1, \dots, K\}$. As funções de onda espaciais, ou orbitais $\phi(r)$, são então expandidos em termos dessa base na forma

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} g_\mu \quad (18)$$

onde $\{C_{\mu i}\}$ são os coeficientes da expansão. Se o conjunto de funções de base fosse completo, a expansão das funções de onda seria exata. Na prática, no entanto, o número K é sempre finito e, portanto, incompleto. A escolha deste conjunto, com um número aceitável de funções de base e capaz de representar de forma precisa as funções de onda é uma das principais linhas de pesquisa entre os químicos computacionais. Para este trabalho são necessárias intuição química e conhecimento profundo de cada problema em particular, sendo assim de menor interesse neste trabalho. É suficiente saber que existem diversas bases diferentes para sistemas moleculares bastante complexos, disponíveis para uso comum. A escolha de funções de base reais faz com que os valores complexos desapareçam do problema, sem prejudicar a representação das funções de onda.

A substituição dos orbitais ϕ pela sua expansão em termos do conjunto g transforma a equação de Hartree-Fock em um problema matricial. A substituição de (18) em (17) dá

$$f' \sum_{\nu} C_{\nu i} g_{\nu}(r_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} g_{\nu}(r_1)$$

que, multiplicada por g_{μ}^* e integrada sobre r_1 resulta em uma equação matricial,

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int g_{\mu}^*(r_1) f' g_{\nu}(r_1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int g_{\mu}^*(r_1) g_{\nu}(r_1) dr_1. \quad (19)$$

A definição das matrizes com elementos

$$F_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(r_1) f' g_{\nu}(r_1) dr_1$$

$$S_{\mu\nu} = \int g_{\mu}^*(r_1) g_{\nu}(r_1) dr_1$$

permite reescrever a equação (19) na forma compacta

$$FC = SC\varepsilon \quad (20)$$

onde C é a matriz de coeficientes, com elementos $C_{\mu i}$ e ε é a matriz diagonal dos autovalores $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_K$. Se o conjunto $\{g\}$ for ortonormal, a matriz S é unitária e, então, esta equação toma a forma de uma equação de autovalores,

$$F = C\varepsilon C^{\top} \quad (21)$$

onde C^{\top} é a transposta de C . Na prática as bases não são ortonormais e, portanto, a matriz S não é unitária. Isto não apresenta maiores dificuldades porque a equação (20) pode ser facilmente reformulada para assumir a forma de (21) para bases não-ortogonais.

As incógnitas do problema são os autovalores e autovetores de F (a **matriz de Fock**), que correspondem aos elementos da diagonal de ε e às colunas de C , respectivamente. A diagonalização da matriz F por métodos tradicionais, como por exemplo o método de Jacobi, é a técnica mais utilizada com este fim. Dada a matriz de autovetores C , é trivial construir as funções de onda de acordo com a expansão (18) e o problema de encontrar a distribuição eletrônica da molécula está, em princípio, resolvido.

Naturalmente, como a matriz F depende da matriz de coeficientes C (já que o operador f' depende dos orbitais ϕ), é necessário resolver a equação (21) de forma iterativa. Para isto, um conjunto arbitrário de coeficientes é introduzido na matriz C , calcula-se F , e diagonaliza-se F para a obtenção de um novo conjunto de coeficientes C . Este procedimento é repetido até que o conjunto de coeficientes gerados não seja diferente do conjunto

de coeficientes usados para a construção da matriz F dentro da precisão desejada. Este é o procedimento do campo auto-consistente (SCF). Com o conjunto de funções construído por (18), um determinante de Slater é montado gerando dois spin-orbitais para cada função espacial ϕ , com spins opostos. O determinante de N elétrons construído com as funções associadas aos N menores autovalores de (21) é a melhor aproximação da função de onda, verdadeira solução de (4), no subespaço gerado pela base $\{g\}$.

Do ponto de vista da qualidade dos resultados, o grande desafio é a construção de bases capazes de representar de forma adequada o conjunto de funções de onda. Este problema está resolvido de forma satisfatória para uma grande variedade de sistemas moleculares e, na medida em que sistemas diferentes surgem, continua sendo um foco importante da química computacional. No entanto, o tempo computacional necessário para a resolução das equações de Hartree-Fock é a maior barreira para uma ainda mais ampla utilização de cálculos teóricos no cotidiano da pesquisa em química computacional e experimental. Para se ter uma idéia, o cálculo da estrutura eletrônica e a otimização da geometria de uma molécula com 30 átomos pode levar algumas semanas em um computador de última geração. No entanto, por exemplo, proteínas geralmente tem mais de 2000 átomos, o que torna totalmente inviável qualquer pretensão no estudo de sua estrutura eletrônica com o mesmo nível de precisão do utilizado para moléculas pequenas. Da mesma forma, o estudo da dinâmica de sistemas quânticos é praticamente inviável, já que para isso seria necessário calcular a estrutura eletrônica do sistema em milhares de sucessivos instantes de tempo.

Os dois gargalos computacionais na resolução da equação de Hartree-Fock são a construção da matriz F que, como veremos, possui um custo da ordem da quarta potência do número de funções de base, e sua diagonalização. A introdução de metodologias capazes de economizar tempo em alguma dessas etapas é fundamental. Os métodos atualmente desenvolvidos com este fim se baseiam em aproximações que aceleram particularmente a construção da matriz F mas comprometem a precisão dos resultados (métodos conhecidos como empíricos, ou semi-empíricos). São também largamente utilizados mas não cumprem a função dos cálculos mais precisos por ser, na verdade, modelos simplificados. Também existem metodologias recentes que tornam o cálculo da matriz F linearmente dependente do número de funções da base, mas estes métodos ainda não permitem o cálculo da estrutura eletrônica de macromoléculas, como as proteínas.

Os elementos da matriz de Fock

É interessante mostrar de forma clara como o custo de construção da matriz de Fock

torna-se da ordem da quarta potência do número de funções de base. Ela é a representação matricial do operador de Fock restrito

$$f' = h + \sum_b^{N/2} 2J'_b - K'_b.$$

Os elementos da matriz F , uma vez introduzida a representação explícita do operador ficam da forma

$$F_{\mu\nu} = \int g_{\mu\alpha}^*(r_1) h g_{\nu}(r_1) dr_1 + \sum_b^{N/2} \int g_{\mu}^*(r_1) [2J'_b - K'_b] g_{\nu}(r_1) dr_1$$

onde as integrais $\langle g_{\mu}, h g_{\nu} \rangle$ podem ser calculadas apenas uma vez em todo o processo SCF porque não dependem da forma dos orbitais ϕ , mas apenas do conjunto de funções de base. Os operadores J'_b e K'_b só podem ser adequadamente definidos uma vez que as funções de onda ϕ são conhecidas, de acordo com suas definições em (15) e (16). Escrevendo as funções ϕ_b e ϕ_j em (15) e (16) na forma de suas expansões em termos das funções da base, os elementos da matriz de Fock passam a ser

$$F_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}, h g_{\nu} \rangle + \sum_b^{N/2} \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K C_{\sigma b}^* C_{\lambda b} [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (22)$$

onde a notação $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ refere-se às integrais da forma

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int g_{\mu}^*(r_1) g_{\nu}(r_1) r_{12}^{-1} g_{\lambda}^*(r_2) g_{\sigma}(r_2) dr_1 dr_2.$$

Estas integrais dependem também apenas da forma das funções de base, mas precisam ser combinadas de acordo com os coeficientes correspondentes da matriz C para a formação dos elementos da matriz de Fock. Pode parecer que o trabalho de combinar estas integrais para formar o segundo elemento de (22) não é muito caro computacionalmente. Porém estas integrais dependem cada uma de quatro das funções de base, totalizando da ordem de K^4 integrais, para um conjunto de funções de base com K elementos. Mais precisamente, como há muitas integrais que são iguais, o número de integrais é

$$\frac{n^4 + 2n^3 + 3n^2 + 2n}{8}$$

que, da mesma forma, pode representar, por exemplo mais que 12 milhões de integrais distintas para uma base de 100 elementos. A quantidade gigantesca destas integrais é um problema não só pela sua manipulação para a construção do operador como também para seu armazenamento. Muitas vezes, inclusive, decide-se recalculá-las em todas as

iterações do SCF em lugar de armazená-las em disco. Em qualquer uma das opções o custo computacional é imenso e representa o grande desafio para a busca de algoritmos mais eficientes, seja pela substituição do método de Hartree-Fock-Roothan como um todo, seja pela melhoria das técnicas envolvidas nesta etapa. Para novamente criar uma imagem da dimensão do problema, cada átomo é ao menos descrito por 5 funções de base centradas em seu núcleo. Uma pequena molécula com 30 átomos necessita em torno de 150 funções de base, o que implica pouco mais de 64 milhões de integrais diferentes. Se armazenadas com precisão dupla, ocupam mais de 480 mega-bytes de memória. Na prática este problema é um pouco menos limitante porque muitas integrais são praticamente nulas e assim podem ser aproximadas, mas isto não deixa de tornar impraticável qualquer tentativa de tratar grandes moléculas, como as proteínas, por estes métodos.

Outras deficiências importantes no método de campo auto-consistente são a necessidade da diagonalização da matriz F e sua convergência. A diagonalização da matriz F é progressivamente mais lenta e prejudicada pela imprecisão dos cálculos com o aumento da dimensão da base. Além disso, o procedimento SCF não é globalmente convergente, no sentido de que muitas vezes, em diferentes problemas e partindo de diferentes pontos iniciais, dados por diferentes matrizes de coeficientes, o algoritmo não converge. Pode tanto oscilar como divergir. Existem heurísticas que permitem escapar destas situações, mas são pouco eficientes do ponto de vista computacional e não há metodologia eficiente que garanta convergência em qualquer caso.

O algoritmo SCF

Finalmente é possível esboçar o algoritmo do campo auto-consistente (SCF). Geralmente algumas modificações são feitas no algoritmo que será aqui apresentado para que algumas condições, em particular a ortogonalidade das funções de base, não precisem ser satisfeitas. Não é necessário explicitar aqui estas modificações porque, não obstante sejam simples, acrescentariam uma série de notações e conceitos muito específicos que tornariam difícil a compreensão do algoritmo neste contexto mais geral. O algoritmo aqui apresentado é válido para os sistemas com um número par de elétrons (camada fechada).

O algoritmo SCF possui 8 etapas:

1. Definir adequadamente o hamiltoniano, especificando o número de núcleos M na equação (11) e suas posições, e o número de elétrons N na equação (22).
2. Escolher um conjunto $\{g\}$ de funções de base com um número de elementos maior ou igual à metade do número de elétrons do sistema. Aqui só consideraremos o caso em que este conjunto já é ortonormal.

3. Escolher uma matriz de coeficientes C (ponto inicial).
4. Calcular os elementos $\langle g_\mu, h g_\nu \rangle$ de (22) utilizando o conjunto $\{g\}$.
5. Calcular a matriz de Fock usando as funções de base e os coeficientes na matriz C , de acordo com a equação (22).
6. Diagonalizar a matriz de Fock, obtendo um novo conjunto de coeficientes (nova matriz C) e um conjunto de autovalores ε , de acordo com a equação (21).
7. Calcular a variação dos coeficientes ou da energia e determinar se houve convergência dentro de algum critério estabelecido.
8. 1. Se o algoritmo não convergiu, voltar ao passo 5.
8. 2. Se o algoritmo convergiu, parar. Construir as funções de onda a partir do conjunto de coeficientes de acordo com a expansão (18). Escolher as $N/2$ funções associadas aos $N/2$ menores autovalores e formar N funções de onda pela multiplicação de cada função pelas duas funções de spin possíveis. Construir o determinante de Slater de $N \times N$. Este determinante é a melhor aproximação da função de onda no subespaço gerado pela base $\{g\}$.

O algoritmo em si é, evidentemente, muito simples. A complexidade do método de Hartree-Fock está na formulação do problema a partir da equação de Schroedinger.

Melhorando a função de onda

A função de onda gerada pela solução da equação de Hartree-Fock é a melhor aproximação da solução de (4) no subespaço das funções que têm a forma de determinantes de Slater formados por spin-orbitais ortonormais. Esta aproximação é muitas vezes razoável, mas a descrição de algumas propriedades, em algumas moléculas, requer funções ainda mais precisas. Há várias metodologias que visam obter aproximações melhores, e praticamente todas partem das soluções da equação de Hartree-Fock, obtidas pelo método SCF. O número de autovetores e autovalores das equações de Hartree-Fock está associado ao número de funções de base, e não ao número de elétrons. Como os determinantes devem ser construídos com um número de funções igual ao número de elétrons, é possível construir determinantes de Slater com diferentes combinações das soluções da equação de Hartree-Fock, com autovetores não necessariamente associadas aos menores autovalores. Uma vez que a combinação linear de determinantes de Slater conserva a antissimetria com relação à troca de coordenadas, melhores representações da função de onda solução de (4) podem ser obtidas encontrando os coeficientes destas combinações que minimizem o quociente de Rayleigh (7). Estas metodologias só reforçam a importância da resolução da equação de Hartree-Fock e de como é necessário buscar alternativas eficientes que complementem ou

substituam as etapas críticas dos métodos atualmente utilizados.

Conclusão

O cálculo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas requer algoritmos de otimização e técnicas matriciais bastante sofisticadas. Técnicas bastante elaboradas surgiram de forma simultânea à formulação do problema e a reestruturação necessária para a computação surgiu de forma natural pela introdução das funções de base. Existem ainda grandes problemas associados ao custo computacional destas técnicas. Em particular, existe um custo computacional da ordem da quarta potência do número de funções de base, que em geral está associado ao número de átomos do sistema. Novos algoritmos e métodos que permitam uma resolução mais eficiente das equações de Hartree-Fock são necessários e terão um enorme impacto na comunidade científica. Algumas questões que surgem naturalmente do estudo das técnicas atualmente utilizadas e suas dificuldades e que, para concluir, seria interessante apresentar:

1. É necessário calcular exatamente a matriz de Fock em todas as iterações do método SCF?
2. É possível, com uma matriz de Fock aproximada, obter os mesmos resultados, sem comprometer o modelo?
3. Métodos globalmente convergentes, e eficientes, podem ser elaborados?
4. A diagonalização da matriz de Fock pode ser contornada, ou feita de forma aproximada?

Estas questões, adequadamente respondidas, seja pela elaboração de métodos que as satisfaçam de forma positiva, seja demonstração conclusiva de quais etapas não podem ter seu custo reduzido, são de extremo interesse na química computacional e exigem, certamente, uma colaboração mais estreita entre químicos, físicos e matemáticos, nesta área do conhecimento. O estudo destas metodologias já gerou algoritmos mais eficientes que os aqui apresentados, que podem ser conhecidos na literatura recente (ver os artigos na seção leituras sugeridas). No entanto, as técnicas básicas são ainda estas e as limitações práticas ainda vêm sendo superadas de forma mais rápida pelo aumento da capacidade computacional do que pelo desenvolvimento de métodos mais eficientes.

Leituras sugeridas

- Attila Szabo e Neil S. Ostlung, “Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.” Dover Pub. New York, 1989.

Grande parte deste texto é baseada neste livro. É um texto muito rápido capaz de

apresentar a grande maioria dos métodos modernos de cálculo de estrutura eletrônica partindo de poucos pré-requisitos. Permite, com sua compreensão, o acesso direto à literatura especializada. No entanto, é confuso pelas notações utilizadas e, para um público que não está familiarizado com mecânica quântica pode ser indecifrável. Pretendo que este artigo seja uma boa introdução que permita uma compreensão global do assunto e o acesso direto aos tópicos deste livro que são importantes para o estudo das técnicas computacionais.

- Linus Pauling e E. Bright Wilson Jr. “Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry.” Dover Pub. New York, 1985.

Este é um texto muito fundamental de mecânica quântica (a primeira edição data de 1935). Não é especialmente recomendado para aqueles interessados nos métodos modernos de cálculo de estrutura eletrônica, mas aborda os princípios físicos e introduz os métodos matemáticos ainda em uso. Interessante para quem está também interessado na interpretação física dos fenômenos por trás da técnica.

- Donald A. McQuarrie e John D. Simon, “Physical Chemistry: A Molecular Approach.” Univ. Science Books, 1997.

Excelente livro de Físico-Química que parte das propriedades microscópicas da matéria para a explicação dos fenômenos macroscópicos. Possui um excelente capítulo sobre química quântica, em especial com o tratamento completo e claro da resolução da equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio. Possui também muitos exercícios que facilitam a contextualização dos conceitos apresentados.

- Artigos especializados para referência:

- J. Kong et al. “Q-Chem 2.0: A High-Performance *Ab Initio* Electronic Structure Program Package”, *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 21, No. 16, 1532-1548, 2000.

Artigo muito útil para extrair referências da literatura recente e especializada. Este programa incorpora diversos dos algoritmos mais modernos para a otimização de cada etapa do cálculo da estrutura eletrônica.

- C. C. J. Roothan, “New Developments in Molecular Orbital Theory”, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 23, No. 2, 69-89, 1951.

Artigo de revisão clássico que descreve diversos detalhes dos métodos aqui apresentados. Apesar de ser de 1951, é extremamente atual e referência importante para iniciantes na área.

- Referências sobre análise matemática do problema Hartree-Fock e outros problemas de

química computacional relacionados:

- G. Berthier, M. Defranceschi, C. Le Bris, "Shortcomings in Computational Chemistry." *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 93, 156-165, 2003.
- E. Cancès, M. Defranceschi, C. Le Bris, "Some Recent Mathematical Contributions to Quantum Chemistry." *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 74, 553-557, 1999.
- P. L. Lions, "Solutions of Hartree-Fock Equations for Coulomb Systems." *Communications in Mathematical Physics*, Vol. 109, 33-97, 1987.

• Algumas referências informais de métodos novos, ou nem tanto, com conceitos diferentes dos aqui apresentados. Não são métodos necessariamente populares, mas mostram direções para pesquisa:

- G. B. Bacskay, "A Quadratically Convergent Hartree-Fock (QC-SCF) Method - Application to Closed Shell Systems." *Chemical Physics* 61 (3): 385-404 1981.
- G. B. Bacskay, "A Quadratically Convergent Hartree-Fock (QC-SCF) Method - Application to Open-Shell Orbital Optimization and Coupled Perturbed Hartree-Fock Calculations." *Chemical Physics* Vol. 65 No. 3, 383-396, 1982.
- G. Chaban, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, "Approximate Second Order Method for Orbital Optimization of SCF and MCSCF Wavefunctions." *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 97, 88-95, 1997.
- T. Van Voorhis, M. Head-Gordon, "A geometric Approach to Direct Minimization." *Molecular Physics* Vol. 100, No. 11, 1713-1721, 2002.
- A. Edelman, T. A. Arias, S. T. Smith, "The Geometry of Algorithms with Orthogonality Constraints." *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications* Vol. 20, No. 2, 303-353, 1998.
- T. H. Fischer, J. Almof, "General-Methods for Geometry and Wave-Function Optimization." *Journal of Physical Chemistry* Vol. 96, No. 24, 9768-9774, 1992.
- M. Head-Gordon, J. A. Pople, "Optimization of Wave-Function and Geometry in the Finite Basis Hartree-Fock Method." *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, No. 11, 3063-3069, 1988.
- P. Pulay, "Convergence Acceleration of Iterative Sequences - The Case of SCF Iteration." *Chemical Physics Letters*, Vol. 73, No. 2, 393-398, 1980.
- C. Kollmar, "Convergence Optimization of Restricted Open-Shell Self-Consistent Field Calculations." *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 62, No. 6, 617-637, 1997.

Agradecimentos

Agradeço ao professor José Mario Martínez (IMECC-UNICAMP) por ler cuidadosamente este escrito, colaborando para torná-lo compreensível aos matemáticos, público ao qual está dirigido.