

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” (UNESP)
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Melany Isabel Garcia Nicholson

**QUÍMICA COMPUTACIONAL: UM ESTUDO MULTIDISCIPLINAR DENTRO DAS
SUBÁREAS DA QUÍMICA ATRAVÉS DO MODELO DE HARTREE-FOCK**

ARARAQUARA

2016

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP)

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

MELANY ISABEL GARCIA NICHOLSON

**Química Computacional: Um Estudo Multidisciplinar Dentro das Subáreas da Química
Através do Modelo de Hartree-Fock**

Monografia apresentada ao Instituto de Química,
da Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Professor Dr. Gustavo Troiano Feliciano

Araraquara

2016

MELANY ISABEL GARCIA NICHOLSON

**Química Computacional: Um Estudo Multidisciplinar Dentro das Subáreas da Química
Através do Modelo de Hartree-Fock**

Monografia apresentada ao Instituto de Química,
da Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Araraquara, 12 de dezembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Gustavo Troiano Feliciano
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Professor Dr. Jorge Manuel Vieira Capela
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Professor Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

*Este trabalho é dedicado a todas as pessoas,
Que, assim como eu, têm prazer em aprender.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à Deus pelo dom da vida, pela maravilhosa salvação em Jesus Cristo e por ter me dado a maravilhosa oportunidade de fazer o curso de Bacharel em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) no Instituto de Química - Araraquara.

Em segundo lugar agradeço à minha família, por estar sempre ao meu lado e por me ajudar nos momentos difíceis. Agradeço em especial aos meus pais David e Liliane pelo cuidado e amor incondicionais demonstrados ao longo de todos esses anos, à minha irmã Lianelle, pela companhia de uma vida e por todos os momentos memoráveis que vivemos juntas, assim como aos meus avós Sr. Graeme e D^{na} Joana, Sr. Matheus e D^{na} Ayve pela companhia e amor, além dos deliciosos almoços de domingo, risadas e diversos passeios (pescarias, idas ao teatro, entre muitos outros). Também aos meus tios Matheus, Tânia, Carolina e Marcos e meus primos Aline, Lucas, Benjamin e Oliver pelos momentos maravilhosos que passamos juntos... embora não tenham sido tantos em número, foram ótimos em qualidade!

Em terceiro lugar agradeço aos amigos que fiz durante os anos da graduação, ao lado dos quais pude passar momentos agradáveis e memoráveis. Cito-lhes os nomes: Noelle Cruz Faustino dos Santos, Caio Amaral Custódio, Raul Natale Júnior, Aline Ferrari Pauletto, Bruna Larissa Gama Cavalcante, Mayara Wagner Martin, Bianca Luany da Cunha, Luís Felipe Bricks Bim, Joana Souza Galavotti, Paloma Bueno de Moraes, Pedro Augusto de França Souza, Lucas Portero, Martin Schwellberger Barbosa, Stéphanie Capeloci Visciglia, Paulo Lopes Barsanelli, Marinna Lopes, Luiz Moreira, Thais Pezza e Thamiris Santos.

Em quarto lugar agradeço aos bons professores com os quais tive contato durante minha graduação e que me marcaram por seus ensinamentos e personalidades únicas. Cito, aqui, alguns deles: Maria Helena S. S. Bizelli, Hebe de las Mercedes Villullas, Marisa Veiga Capela, Jorge Manuel Vieira Capela, Paulo Roberto Bueno, Gustavo Troiano Feliciano, Sidineia Barrozo, Denis Ricardo Martins de Godoi, Marco Aurélio Cebim, Marian Rosaly Davolos, Luiz Antônio Andrade de Oliveira, Adelino Vieira de Godoy Netto, Regina Célia Galvão Frem, Edilene Cristina Ferreira, Mary Rosa Rodrigues de Marchi, Hideko Yamanaka, Raquel Pupo Nogueira, Marisa Spirandeli Crespi, Alberto José Cavalheiro, Humberto Márcio Santos Milagre, Cíntia Duarte de Freitas

Milagre, Lucia Maria Xavier Lopes, Denise Bevilaqua, José Roberto Ernandes e Reinaldo Marchetto.

Em seguida, agradeço ao grupo de pesquisa Nanobionics, do qual faço parte pela oportunidade de trabalhar e aprender. Ao meu orientador do Trabalho de Conclusão de Curso, Professor Dr. Gustavo Troiano Feliciano pela amizade e paciência, e ao meu orientador da Iniciação Científica, Professor Dr. Paulo Roberto Bueno pelo convite e oportunidade. Aos integrantes do grupo: Adriano dos Santos, Rute Lopes, Juliana Andrade, Juliana Cecchetto, Welder Callera, Tiago Benites, Luis Paulo Mezzina Freitas, Flávio Cesar Bedatty, Verónica Neshmi Salaués Mendoza, Beatriz Garrote, Raphael Mazzine Professor Dr. Eduardo Maffudi, Esteban Nicolás Lorenzón e Júlia Piccoli.

Agradeço também ao Instituto de Química – UNESP – Araraquara pela infraestrutura oferecida que possibilitou a conclusão deste trabalho.

*“Quem, ó Deus, é semelhante a ti, que perdoas a iniquidade e te esqueces da transgressão do restante da tua herança? O Senhor não retém a sua ira para sempre, porque tem prazer na misericórdia. Tornará a ter compaixão de nós; pisará aos pés as nossas iniquidades e lançará todos os nossos pecados nas profundezas do mar”
(Bíblia Sagrada, Miquéias 7:18-19)*

Resumo

A equação de Schrödinger foi um grande avanço para a ciência da época em que foi publicada, possibilitando que a mecânica quântica se desenvolvesse e se transformasse numa área do conhecimento na qual muitos pesquisadores ainda trabalham hoje em dia. No entanto, o método de Schrödinger possui suas limitações, sendo a principal delas, o fato de não resolver exatamente problemas que envolvem mais de um elétron. Assim, logo após a publicação do trabalho de Erwin Schrödinger, outro cientista, chamado Douglas R. Hartree, começou a trabalhar num método de cálculo no qual ele e posteriormente Vladimir Fock inseriram aproximações de formas que fosse possível resolver a equação de Schrödinger aproximadamente, ou seja, numericamente. Neste trabalho se objetivou aprofundar e detalhar o método de Hartree-Fock, além de aplicá-lo a certos casos para ver em quais sistemas este funciona bem e em quais este funciona mal e a razão por trás disso. Dessa forma calcularam-se as energias de ionização e afinidade eletrônica para os átomos de lítio, sódio e potássio, aplicando também o teorema de Koopmans nestes dois primeiros casos. Também se realizaram cálculos para determinar distâncias de ligação para o H_2 , N_2 e O_2 , a energia do estado fundamental e dissociação da molécula de H_2 e por último a energia e distribuição dos elétrons para as moléculas de N_2 e O_2 , ao tentar-se prever quais seriam seus estados fundamentais, no caso, singleto ou tripleto. Estudou-se também, mesmo que simplificada, qual a influência da mudança da base de cálculo para as energias de ionização e afinidade eletrônica, sendo que as bases utilizadas foram a 6-31G e a cc-pVTZ. Os resultados obtidos mostraram que o modelo funciona bem para o cálculo da energia de ionização para os átomos de lítio, sódio e potássio, embora isso ocorra graças aos cancelamentos provocados. Nesse aspecto, o teorema de Koopmans pode ser aplicado com sucesso. No entanto, o método não é bom para prever os valores das afinidades eletrônicas e o teorema de Koopmans também falha. As distâncias de ligação para o H_2 , N_2 e O_2 puderam ser determinadas sem maiores problemas enquanto que os valores obtidos para a energia do estado fundamental e dissociação da molécula de H_2 não foram tão bons quanto se desejaria. Por último, pode-se dizer que foi possível, através do uso de diagramas, prever que o N_2 é singleto no seu estado fundamental, enquanto que o O_2 , é tripleto. Como conclusão pode-se dizer que os objetivos foram alcançados, mesmo que os resultados numéricos tenham, por vezes, desviado bastante dos valores experimentais tabelados. Pode-se analisar também o porquê isso ocorre, ou seja, pode-se ver as qualidades e os defeitos do método de Hartree-Fock.

Palavras-chave: Hartree-Fock. Cálculos. Energia de ionização. Afinidade eletrônica. Distância de ligação. Energia de dissociação. Átomos. Moléculas. Orbitais. TOM.

Abstract

Schrödinger's equation was a great advance in science at the time it was published, making it possible for quantum mechanics to develop and transform itself into a field of knowledge in which many researchers still work today. However, the Schrödinger method has its limitations, the most important one being the fact that it does not exactly resolve problems involving more than one electron. So, right after the publication of Erwin Schrödinger's work, another scientist, called Douglas R. Hartree, started working on a theoretical method in which he and another scientist called Vladimir Fock inserted approximations in a way as to allow the Schrödinger equation to be solved numerically. In the current work, the objective was to deepen and detail the Hartree-Fock method to then apply it to certain cases to see in which systems it would work and in which systems it would not, and then define the reasons for that behavior. In this way, the ionization energy and electron affinity were calculated for lithium, sodium and potassium, applying Koopmans' theorem to both of these situations. Calculations were also made to determine the bond distance for H₂, N₂ and O₂, the ground state and dissociation energies for the H₂ molecule and lastly, calculations were made to determine how the electrons distribute themselves in the N₂ and O₂ molecules, situation in which we tried to predict the fundamental state for these two molecules, with the possibilities being either singlet or triplet. We also studied, in a simplified way, the influence of different base sets for the ionization energy and electron affinity calculations, using the 6-31G and cc-pVTZ base sets. The results showed that the method worked well for the determination of the ionization energies for lithium, sodium and potassium, even though error cancelling occurs while the calculations are in process. In this manner, Koopmans' theorem can be applied with success. On the other hand, the method is not good to predict the electron affinity values for the same atoms and thus, Koopmans' theorem also fails in this second application. The bond distances obtained were in good agreement with experimental data, while the ground state and dissociation energies for the H₂ molecule did not display the expected values. Lastly, it was possible to determine, using diagrams, that N₂ is a singlet molecule in its ground state, while O₂ is a triplet in the same state. The conclusions of the current work are that the objectives were reached, even if the numerical values for the results were not as close to the experimental values as one would expect. Even so, the reasons for the divergences between the empirical model and the mathematical model were explained and understood, thus highlighting both the pros and cons of the Hartree-Fock method.

Keywords: Hartree-Fock. Calculations. Ionization energy. Electron affinity. Bond distance. Dissociation energy. Atoms. Molecules. Orbitals. TOM.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplo de entrada inicial para o ORCA, que neste caso, se trata do átomo de Li^0 , utilizando a base 6-31G, por ROHF.	31
Figura 2 – Exemplo de entrada inicial para o ORCA, que neste caso, se trata da molécula de H_2 , utilizando a base 6-31G, por RHF com distância entre os átomos de 0,100 Å.	33
Figura 3 – Parte da saída obtida para o átomo Li^0 , utilizando a base 6-31G, por ROHF, na qual são mostradas as componentes da energia do sistema.	35
Figura 4 – Parte da saída obtida para o Li^0 , utilizando a base 6-31G, por ROHF, na qual são mostradas as energias dos orbitais.	35
Figura 5 – Entrada inicial para o átomo de Li^+ , utilizando a base 6-31G, por RHF.	36
Figura 6 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por RHF, na qual são mostradas as componentes da energia do sistema.	36
Figura 7 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por RHF, na qual são mostradas as energias dos orbitais.	37
Figura 8 – Entrada inicial para o átomo de Li^+ , utilizando a base 6-31G, por UHF.	38
Figura 9 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por UHF, na qual são mostradas as componentes da energia do sistema.	38
Figura 10 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por UHF, na qual são mostradas as energias dos orbitais.	38
Figura 11 – Variação da energia total em função da distância para molécula de H_2 , por RHF. ...	46
Figura 12 – Variação da energia total em função da distância para molécula de H_2 , por UHF. ...	47
Figura 13 – Comparação das curvas da energia total em função da distância para a molécula de H_2 por RHF e UHF.	48
Figura 14 – Diagramas da energia dos orbitais atômicos para o nitrogênio por ROHF (esquerda) e UHF (direita).	50
Figura 15 – Diagramas da energia dos orbitais atômicos para o oxigênio por ROHF (esquerda) e UHF. (direita).	50
Figura 16 – Energias dos orbitais atômicos do nitrogênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de N_2 como singlete (direita).	51

Figura 17 – Energias dos orbitais atômicos do nitrogênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de N ₂ como tripleto (direita).	52
Figura 18 – Energias dos orbitais atômicos do oxigênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de O ₂ como singleto (direita).	52
Figura 19 – Energias dos orbitais atômicos do oxigênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de O ₂ como tripleto (direita).	53

Lista de tabelas

Tabela 1 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base 6-31G para a energia de ionização do lítio, sódio e potássio.....	43
Tabela 2 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base cc-pTVZ para a energia de ionização do lítio e sódio.	43
Tabela 3 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base 6-31G para a afinidade eletrônica do lítio, sódio e potássio.....	45
Tabela 4 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base cc-pTVZ para a afinidade eletrônica do lítio e sódio.	45
Tabela 5 – Valores para a distância de ligação para N ₂ e O ₂ , para as diferentes condições apresentadas.....	47

Sumário

1. Introdução	14
1.1. Algumas Definições Básicas de Química.....	26
1.2. Bases e Escolhas de Bases	28
2. Objetivos	30
3. Métodos	31
3.1. Cálculo da Energia de Ionização	31
3.2. Cálculo da Afinidade Eletrônica.....	32
3.3. Distância de Ligação para as Moléculas H ₂ , N ₂ e O ₂	33
3.3.1. Energia do Estado Fundamental e de Dissociação da Molécula de H ₂	34
3.4. Teoria do Orbital Molecular: N ₂ e O ₂	34
4. Resultados e Discussão.....	35
4.1. Cálculo da Energia de Ionização	35
4.1.1. Série Li ⁺ , Na ⁺ e K ⁺	35
4.2. Cálculo da Afinidade Eletrônica.....	44
4.2.1. Série Li ⁻ , Na ⁻ e K ⁻	44
4.3. Distância de Ligação para as Moléculas H ₂ , N ₂ e O ₂	46
4.3.1. Energia do Estado Fundamental e de Dissociação da Molécula de H ₂	48
4.4. Teoria do Orbital Molecular: N ₂ e O ₂	49
5. Conclusão.....	54
Referências	55
ANEXO 1	57
ANEXO 2	59

1. Introdução

O método de Hartree-Fock foi um dos primeiros modelos teóricos desenvolvidos¹ para calcular parâmetros como, por exemplo, a energia total de átomos e moléculas multieletrônicos e suas respectivas energias para cada orbital. O método tem por princípios fundamentais: 1) a aproximação de Born-Oppenheimer; 2) o princípio da indistinguibilidade; 3) a aproximação da partícula independente, também conhecida por aproximação de campo médio; 4) as funções de spin-orbitais e o produto de Hartree; 5) a antissimetria perante a troca de 2 elétrons, também conhecida como o princípio de exclusão de Pauli; 6) ser um método de cálculo *ab initio*; e 7) o princípio variacional. Todos estes termos serão explicados apropriadamente mais adiante.

Após vários estudos e contribuições de outros cientistas, como Clemens C. J. Roothaan¹, o método de cálculo de Hartree-Fock, como ficou conhecido, seguiu diferentes rumos, usando diferentes aproximações, dependendo da aplicação desejada, e, hoje em dia, existe uma gama grande de aplicações destes outros métodos que se fundamentaram no Hartree-Fock, caracterizando, dessa maneira, uma das grandes importâncias deste método: basicamente ele é o pai de todos os outros métodos variacionais, ou seja, de todos os métodos que se utilizam do princípio variacional como ponto de partida, que são usados hoje em dia, como os semi-empíricos e até mesmo do DFT².

Para introduzir, mais facilmente, um pouco das principais ideias e conceitos do método de Hartree-Fock é necessário fazer-se um breve histórico dos avanços científicos que corroboraram para a concepção deste modelo.

Em 1801, Thomas Young realizou o famoso experimento que provou, enfim, que a luz possuía características ondulatórias, ao contrário do que era aceito na época³. O experimento em si consistia em incidir luz sobre uma fenda presente num anteparo e observar que essa, ao se difratar e passar por outras duas fendas presentes num segundo anteparo, causavam o fenômeno conhecido em física como interferência⁴. Mais tarde, Young também realizou o mesmo experimento com um feixe de elétrons e observou que o resultado obtido foi muito parecido, o que permitiu inferir que os elétrons se comportavam como ondas. Os estudos de Young nessa área foram, portanto, extremamente importantes para o desenvolvimento da área da ondulatória.

Mais tarde, em 1913, Niels Bohr introduziu seu modelo atômico⁵, o qual foi formulado a partir de noções básicas da mecânica clássica, assim como termos ondulatórios (já considerando-se o elétron como uma onda), introduzindo, ao final da dedução matemática, a ideia de quantização através de uma condição de contorno que quantizava, arbitrariamente, o raio da órbita do átomo⁶ (vide ANEXO 1). Por este motivo ele recebeu o prêmio Nobel em 1922, já que seu trabalho explicava perfeitamente o espectro de emissão do hidrogênio; embora seu modelo tenha sido rapidamente substituído pelo de Erwin Schrödinger, em 1927⁷.

Para a construção de seu modelo, Erwin Schrödinger se utilizou das ideias de Louis De Broglie (que relacionam o comprimento de onda com o momento de um corpo), para chegar-se a famosa equação diferencial de autovalores (vide ANEXO 2):

$$H \Psi = E \Psi \dots (1)$$

Onde H é o hamiltoniano, Ψ é uma função de onda qualquer (escolhida de forma ótima) e E é a energia total do sistema. Assim, juntamente com outros cientistas importantes do século XX como Max Planck, Werner Heisenberg e Paul Dirac, foi criada a mecânica quântica¹.

A descrição dada pelo modelo de Schrödinger é extremamente útil e pode ser utilizada para encontrar, analiticamente, as funções de onda para o elétron do átomo de hidrogênio⁷, formadas por uma parte radial e outra angular, assim como encontrar a energia de cada estado. O problema, no entanto, encontra-se ao tentar-se fazer o mesmo processo para o átomo de hélio, pois agora existem dois elétrons e não apenas um. Dessa forma, a equação de Schrödinger não consegue prever bem os parâmetros mencionados anteriormente para o hélio, devido ao fator de repulsão eletrônica, sendo necessárias aproximações para que os valores obtidos pela equação sejam próximos daqueles obtidos experimentalmente. Isso caracteriza uma das limitações deste modelo atômico, já que este consegue apenas prever corretamente as energias para átomos conhecidos como hidrogenóides (com apenas um elétron) como por exemplo: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc.

Dessa forma, fica evidente que uma das problemáticas da química quântica é a obtenção de soluções para a equação de Schrödinger de modo a determinar com precisão as propriedades de sistemas atômicos e moleculares, que em sua maioria são multieletrônicos e não hidrogenóides.

No entanto, como já foi dito anteriormente, a equação de Schrödinger só possui solução exata para o átomo de hidrogênio e átomos que se comportem da mesma forma. Assim, no caso de átomos

multieletrônicos ou moléculas propriamente ditas, a solução não é exata e se torna necessária a utilização de soluções matemáticas aproximadas, ou seja, soluções numéricas.

Agora, pois, descrever-se-á, brevemente, todos os 7 conceitos importantes mencionados anteriormente que são necessários para a compreensão dos princípios do método de cálculo de Hartree-Fock, ou seja, de quais aproximações este método parte para obter seus resultados.

CONCEITO 1: A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.

A aproximação de Born-Oppenheimer² supõe que a função de onda total de um átomo é composta por duas componentes principais que são a nuclear e a eletrônica e que estas duas são independentes uma da outra. Matematicamente seria dizer que:

$$\Psi(r_{ij}, R_A) = \Psi_{elet}(r_{ij}, R_A)\Psi_{nucl}(R_A)$$

Onde $\Psi(r_{ij}, R_A)$ é a função de onda total para um átomo multieletrônico qualquer que depende da distância r_{ij} entre os elétrons i e j e das coordenadas nucleares dadas por R_A ; $\Psi_{elet}(r_{ij}, R_A)$ é a componente eletrônica da função de onda total para um átomo multieletrônico qualquer que depende explicitamente de r_{ij} e apenas parametricamente de R_A e por último, $\Psi_{nucl}(R_A)$ é a componente nuclear da função de onda total para um átomo multieletrônico qualquer que depende apenas e explicitamente de R_A .

Uma dependência explícita significa dizer que um determinado resultado depende diretamente de um determinado parâmetro, enquanto que uma dependência implícita ou paramétrica significa que um determinado resultado depende parcialmente de um determinado parâmetro, ou seja, ele não é o parâmetro “primordial”. Em termos da aproximação de Born-Oppenheimer, dizer que a componente eletrônica da função de onda total para um átomo multieletrônico qualquer depende explicitamente de r_{ij} e apenas parametricamente de R_A quer dizer que os parâmetros do núcleo não são levados em tanta consideração ao fazer-se o cálculo, mas são importantes pois, de certa forma, definem as coordenadas dos elétrons, as quais, neste caso, são primordiais.

Ou seja, a aproximação de Born-Oppenheimer propõe, simplificadamente, que o núcleo está parado em relação aos elétrons². Isso porque, além de supor que a função de onda total é separável,

parte do princípio que o centro de massa do átomo está no núcleo, já que este possui massa inúmeras vezes superior à massa dos elétrons.

Ao adotar-se tal aproximação e desprezando-se quaisquer efeitos relativísticos, o problema se resume, superficialmente, em resolver a equação de Schrödinger eletrônica mostrada em (1), considerando H como o hamiltoniano eletrônico.

Onde H :

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \dots (2)$$

Considerando m a massa do elétron, ∇_i^2 o laplaciano que representa a segunda derivada da função de onda em relação às coordenadas de todos os elétrons do sistema, cujo número é representado por i , Z_A o número atômico de um núcleo A qualquer, r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , N o número de elétrons e M o número de prótons do sistema.

O primeiro termo da expressão (2) é responsável por contabilizar a energia cinética do sistema, o segundo termo leva em conta as interações elétron-núcleo (o sinal é negativo pois há atração das cargas) e o terceiro termo contabiliza as interações elétron-elétron. Dessa forma, tem-se, basicamente, a energia cinética (primeiro termo) e potencial (segundo e terceiro termos) escritas em forma de um hamiltoniano⁸.

CONCEITO 2: O PRINCÍPIO DA INDISTINGUIBILIDADE.

O princípio da indistinguibilidade⁹, cujo enunciado implica na indistinguibilidade dos n elétrons que formam o sistema, já que na mecânica quântica a ideia de trajetória, como vista na mecânica clássica, perde o sentido pois, se 2 elétrons forem observados num instante t_1 e depois num instante t_2 não se sabe qual deles era o elétron 1 e qual era o elétron 2 após esse intervalo de tempo.

CONCEITO 3: A APROXIMAÇÃO DA PARTÍCULA INDEPENDENTE OU APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO.

A aproximação da partícula independente, para um sistema de n elétrons, torna possível calcular os parâmetros desejados como energia total e energias de cada orbital, por exemplo. Essa aproximação toma cada elétron como independente dos demais, simplificando a repulsão real sentida entre todos os pares (que forneceria um campo elétrico exato, configurando uma melhor qualidade dos resultados), para uma média deste valor (que irá fornecer um campo elétrico médio, configurando resultados menos precisos), ou seja, cada elétron sentirá uma média da presença dos demais. Isso também é conhecido como aproximação de campo médio.

Dessa forma, essa aproximação faz com que o método em questão não possua correlação eletrônica por ser de campo médio.

CONCEITO 4: FUNÇÕES SPIN-ORBITAIS E O PRODUTO DE HARTREE.

Uma função spin-orbital é aquela que é função dos quatro números quânticos existentes: n (número quântico principal), l (número quântico secundário, azimutal ou de momento angular orbital), m_l (número quântico magnético) e m_s (número quântico de spin), sendo que a expressão matemática para um spin-orbital pode ser escrita, genericamente, da seguinte forma^{1,7}:

$$\psi(r_i, \sigma_i) = \phi_1(r_1)\alpha(\sigma_1) + \phi_2(r_2)\beta(\sigma_2) \dots (3)$$

Onde: $\psi(r_i, \sigma_i)$ é a função genérica do spin-orbital, ϕ_1 e ϕ_2 são as funções do orbital que estão em função do raio r_i ; i é o elétron sobre o qual a função está atuando, diretamente relacionado aos números quânticos n , l e m_l ; α e β são as funções de spin, que dependem de σ_i , ou seja, da coordenada de spin, diretamente relacionado ao número quântico de spin.

Observando a equação (3) é possível dizer que, considerando-se os casos nos quais os spin são puros, ou seja, ou o spin é inteiramente α ou β , sem que sejam possíveis contaminações (que ocorrem, por exemplo, quando se utiliza o método de configuração de interações², um método variacional pós Hartree-Fock), a equação (3) pode ser desmembrada em duas possibilidades para um mesmo elétron:

$$\psi(r_1, \sigma_1) = \phi_1(r_1)\alpha(\sigma_1) \quad \underline{\text{OU}} \quad \psi(r_1, \sigma_1) = \phi_1(r_1)\beta(\sigma_1)$$

Dessa forma, o elétron 1 pode possuir spin α ou β ; já o elétron 2 deve, obrigatoriamente, possuir spin contrário ao elétron 1, ou seja, se o primeiro é α , o segundo deve obrigatoriamente ser β . No caso de existir um elétron 3 este poderia ser α ou β , já para um elétron 4 este deve possuir spin contrário ao elétron 3, e assim por diante.

Uma das contribuições de Douglas R. Hartree, que ficou conhecida como produto de Hartree, foi propor que, para um sistema multieletrônico, a função de onda total, Ψ , mostrada na equação (1), poderia ser escrita como a combinação das funções spin-orbitais para cada elétron desse sistema. Matematicamente:

$$\Psi = \phi_1(r_1)\alpha(\sigma_1) \times \phi_2(r_2)\beta(\sigma_2) \times \phi_3(r_3)\alpha(\sigma_3) \times \dots \times \phi_n(r_n)\beta(\sigma_n) \dots (4)$$

CONCEITO 5: ANTISSIMETRIA OU PRINCÍPIO DA EXCLUSÃO DE PAULI.

Para sistemas com n férmions, que são partículas que seguem a estatística de Fermi-Dirac e cujo spin é múltiplo de $\frac{1}{2}\hbar$, a troca de coordenadas entre 2 destas partículas deve ser antissimétrica, ou seja, deve seguir o princípio de exclusão de Pauli que diz que a probabilidade de 2 férmions idênticos ocuparem o mesmo local no espaço é nula¹.

Dessa forma, é fácil perceber que a notação matricial é muito bem-vinda neste caso, pelo fato de que uma das propriedades de matrizes é que o sinal do seu determinante se altera mediante a troca entre duas linhas ou colunas.

CONCEITO 6: MÉTODOS DE CÁLCULO *AB INITIO* OU AUTOCONSISTENTES.

Métodos de cálculo *ab initio* ou também chamados de autoconsistentes são aqueles que partem de uma hipótese inicial para calcular alguma propriedade desejada e, ao encontrar-se o resultado esperado, o utiliza como entrada para o cálculo, de formas a encontrar-se um segundo resultado que seja mais próximo do verdadeiro, ou seja, basicamente cálculos *ab initio* são métodos numéricos iterativos¹.

CONCEITO 7: O PRINCÍPIO VARIACIONAL.

O princípio variacional afirma que, partindo-se de uma função de onda normalizada, ψ , que satisfaça as condições de contorno impostas, ou seja, que a integral em todo espaço seja igual a 100% de probabilidade de encontrar o elétron, o valor encontrado para a energia a partir do hamiltoniano H é sempre superior ou igual a energia real do estado fundamental. Em termos matemáticos isso pode ser escrito da seguinte forma:

Se,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

Então,

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_{fund} \dots (5)$$

Dessa forma, torna-se mais fácil entender o porquê do método de Hartree-Fock ser um método *ab initio*, pois busca encontrar valores de energia total e dos orbitais que sejam mais próximos dos valores verdadeiros, ou seja, deseja-se encontrar o instante no qual a equação (5) passa de uma desigualdade para uma igualdade.

Com estes conceitos em mente, torna-se possível avançar mais um pouco em direção à resolução do problema em questão. Para que isso seja feito da melhor forma possível, retornar-se-á aos acontecimentos científicos daquela época para destacar as contribuições feitas por Douglas R. Hartree e por Vladimir Fock ao modelo aqui estudado.

Após a introdução do modelo atômico de Schrödinger, em 1926, Douglas R. Hartree publicou vários artigos a respeito de cálculos *ab initio* que ele mesmo fizera para átomos grandes tais como o rubídio e cloro¹.

Dessa forma, o que Hartree propôs foi o seguinte: partindo do hamiltoniano utilizado para o átomo de hidrogênio, que é o mesmo que o mostrado em (2), mas sem o termo de repulsão eletrônica $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$, ele resolveu o problema para o átomo de hélio obtendo, claramente, um resultado muito distante daquele obtido experimentalmente. A partir deste ponto, Hartree

reincorporou a repulsão eletrônica ao colocar coeficientes no hamiltoniano que levassem em consideração a repulsão eletrônica, além de incorporar a aproximação da partícula independente, também conhecida como aproximação de campo médio, no qual o produto de Hartree está envolvido.

Mais tarde, Vladimir Fock inseriu o princípio da antissimetria ao modelo, pois o produto de Hartree, da maneira que era expresso, não era apropriado para sistemas de férmions, já que, para tal sistema, o sinal deve se alterar perante a troca de 2 dessas partículas, gerando o termo de troca, que será discutido mais adiante.

Embora o princípio da antissimetria tenha sido implantado por Fock, como mencionado acima, isso só foi possível graças aos trabalhos realizados por John Slater^{1,2,8}, cuja contribuição mais importante, sem sombra de dúvida, foi a evolução na maneira de expressar a função de onda total, Ψ , que antes era expressa pelo produto de Hartree (que não era antissimetrizado perante a troca de posição de 2 elétrons) para, posteriormente, ser expressa por meio de determinantes de Slater.

A forma matemática mais genérica para se representar o determinante pode ser observada abaixo:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_n(r_N) \end{vmatrix} \dots (6)$$

Onde: ψ_N é a função de onda espacial, já com spin embutido e $(r_1), (r_2), \dots, (r_n)$ indica sobre qual elétron a função atua. Ou seja, o termo $\psi_1(r_1)$ é a função spin-orbital 1 aplicada sobre o elétron 1. E por último, o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização para a função Ψ , onde N é a quantidade de elétrons do sistema.

Assim, utilizando todos os conceitos dados até o presente momento e alguns outros que surgirão mais adiante, mostrar-se-á uma pequena parte dos cálculos necessários para se encontrar os parâmetros energéticos^{1,2}, utilizando-se as aproximações do método de Hartree-Fock, para o átomo de hélio, que é o primeiro elemento multieletrônico da tabela periódica e, portanto, sem solução exata.

O primeiro passo é montar o determinante de Slater correspondente:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) \end{vmatrix}$$

Calculando-se o determinante obtém-se:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} [\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_2(r_1)\psi_1(r_2)]$$

O segundo passo é escrever o hamiltoniano, afim de obter uma expressão para seu valor esperado:

$$H = O_1 + O_2 \dots (7)$$

Observa-se, pela equação (7), que este pode ser separado em dois termos distintos: O_1 e O_2 , sendo que o primeiro termo é responsável por operadores de apenas 1 elétron e o segundo termo é responsável por operadores de 2 elétrons. Estes podem ser escritos como:

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \dots (8)$$

Onde:

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{iA}}$$

Nota-se que o termo $h(i)$ contém os dois primeiros termos do hamiltoniano eletrônico mostrado em (2), o qual pode ser simplificado ainda mais se colocado em unidades atômicas, como mostrado em(9):

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \dots (9)$$

E O_2 :

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \dots (10)$$

O qual também pode ser simplificado ainda mais se colocado em unidades atômicas, como se segue em (11):

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \dots (11)$$

Com os termos O_1 e O_2 já explicitados, partir-se-á, agora, para uma dedução parcial, a fim de mostrar como encontrar o hamiltoniano desejado para o átomo de hélio em função dos operadores recém definidos. Para tanto, manipular-se-á, primeiro, o termo O_1 , usando a notação de Dirac:

$$\langle \Psi | O_1 | \Psi \rangle = \langle \Psi | h(1) + h(2) | \Psi \rangle \dots (12)$$

Como o modelo assume que os elétrons são indistinguíveis, a equação (12) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\langle \Psi | O_1 | \Psi \rangle = 2 \langle \Psi | h(1) | \Psi \rangle \dots (13)$$

Ora, os termos não nulos gerado a partir de (13) serão aqueles cujo spin-orbital estiver aplicado ao mesmo elétron sobre o qual o operador $h(i)$ esteja atuando:

$$\langle \Psi | O_1 | \Psi \rangle = \sum_{n=1}^2 \langle \psi_n(r_1) | h(1) | \psi_n(r_1) \rangle$$

Para simplificar esta notação, a expressão acima pode ser reescrita como:

$$\langle \Psi | O_1 | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^2 \langle a | h | a \rangle \dots (14)$$

Agora, retirando-se o foco do termo O_1 , manipular-se-á o termo O_2 de forma análoga. Usando-se a notação de Dirac, tem-se que a integral de dois elétrons pode ser escrita como mostrado abaixo:

$$\langle \Psi | O_2 | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \dots (15)$$

É importante ressaltar que os elétrons são indistinguíveis, mas, neste caso, como o sistema só tem 2 elétrons não há forma mais simples do exprimir o conteúdo da equação (15).

Assim, após certas considerações considerando as permutações possíveis, (advindas da antissimetria) a equação (15) pode ser reescrita como:

$$\langle \Psi | O_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \left\langle \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) - \psi_b(r_1) \psi_a(r_2) \right\rangle \dots (16)$$

Definindo as notações:

$$\langle ab | cd \rangle = \left\langle \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_c(r_1) \psi_d(r_2) \right\rangle$$

$$\langle ab || ab \rangle = \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle$$

A equação (16) pode ser reescrita como:

$$\langle \Psi | O_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle) = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \langle ab || ab \rangle \dots (17)$$

Assim, após este longo e complicado trajeto, pode-se dizer que a expressão para a energia do átomo hélio, ou seja, a energia dos elétrons do átomo de hélio, é:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^2 \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \langle ab || ab \rangle \dots (18)$$

O terceiro passo é minimizar o funcional da energia, lembrando que o método é variacional. Isso pode ser feito utilizando-se a técnica dos multiplicadores de Lagrange, cujo vínculo é que seja mantido constante o número de elétrons. Esta dedução não será feita aqui pois é demasiadamente longa e complicada⁸, mas basicamente, os spins-orbitais são otimizados de formas a se obter uma função total que tenha energia mais próxima possível do valor experimental.

Durante o processo de otimização definem-se dois operadores de 2 elétrons muitíssimo importantes, que são os operadores de Coulomb e o de troca. O primeiro leva em consideração a energia de repulsão dos elétrons, e por isso possui sinal positivo; o segundo leva em consideração as possibilidades de troca entre elétrons que estejam em diferentes orbitais, já que os mesmos são indistinguíveis. Esse termo é negativo pois, ao permitir a permutação destes elétrons ele flexibiliza o modelo, mostrando que mais de uma possibilidade é aceitável o que causa a diminuição da energia total do sistema.

Ao fim da otimização encontra-se o chamado operador de Fock, cuja notação matemática é mostrada abaixo:

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_{b=1}^2 [J_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \dots (19)$$

Onde: $\mathcal{F}(1)$ é o operador de Fock; $h(1)$ é o operador de 1 elétron; $J_b(1)$ é o operador de Coulomb e $\mathcal{K}_b(1)$ é o operador de troca.

Fazendo-se mais vários passos da dedução que utilizam determinantes e substituições de notações, chega-se, finalmente à equação canônica de Hartree-Fock:

$$\mathcal{F}(1)\psi_a(r_1) = \epsilon_a\psi_a(r_1) \dots (20)$$

Essa equação lembra a equação de Schrödinger mostrada em (1), onde ϵ_a é uma matriz de coeficientes que fornece os valores de energia possíveis para o sistema.

É importante mencionar que o método possui certos problemas com a energia dos orbitais pois estes não são exatamente autovalores da equação mostrada acima, mas podem ser calculados. Esse pequeno parêntese serve apenas para indicar ao leitor o porquê de outros cientistas terem investido mais tempo para pensar e contribuir com o modelo, de formas que esses detalhes fossem melhorados com o passar do tempo⁸.

Em seguida, far-se-á menção dos tipos de cálculo Hartree-Fock que são utilizados para se realizarem os cálculos; serão mencionados os 3 principais: ROHF, RHF e UHF cujas siglas significam respectivamente: Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta, Hartree-Fock Restrito e Hartree-Fock Irrestrito. O primeiro é utilizado em casos nos quais existem elétrons desemparelhados, como no caso dos metais alcalinos por exemplo. Toma por princípio que os elétrons de um mesmo orbital possuem a mesma energia, fazendo com que a ocupação dos orbitais possa ter valores de 0, 1 ou 2; o segundo é utilizado para átomos que não têm elétrons desemparelhados e tem o mesmo princípio do primeiro, ou seja, os elétrons no mesmo orbital têm a mesma energia e a ocupação destes pode ser 0, 1 ou 2; o terceiro, que também serve para sistemas sem a presença de elétrons desemparelhados, considera que cada um dos dois elétrons que estão num mesmo orbital possuem energias diferentes, ou seja, considera spin up e spin down (spins α e β), fazendo com que a ocupação dos orbitais possa ter valores de 0 ou 1.

1.1. Algumas Definições Básicas de Química

O intuito desta pequena seção é explicar, brevemente, os conceitos de átomos, moléculas, distância de ligação, energia de ionização, afinidade eletrônica, energia de dissociação, o que são orbitais atômicos e moleculares.

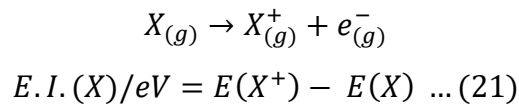
Átomos: unidades básicas formadoras da matéria, formados por 3 subunidades menores que são os prótons, neutros e elétrons. Um conjunto de átomos iguais, ou seja, com mesmo número de prótons, denota um elemento químico.

Moléculas: são formadas pela combinação de átomos, que podem ser iguais ou diferentes. Moléculas formadas por 2 átomos são conhecidas como diatômicas, aquelas formadas por 3 átomos são triatômicas e aquelas com 4 ou mais átomos são chamadas de poliatômicas.

Distância de ligação: quando dois ou mais átomos se conectam para formarem ligações, a distância entre dois núcleos que se ligam quimicamente é determinada distância de ligação. A

distância de equilíbrio é aquela na qual a energia da ligação é a mais baixa possível e, portanto, as vibrações ocorrem com esse valor como a média obtida, das contrações e distensões do sistema, considerando que a ligação de 2 átomos pode ser vista como um oscilador harmônico simples.

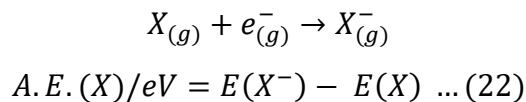
Energia de ionização⁷: energia necessária para retirar um elétron de um átomo que esteja nas seguintes condições: em fase gasosa, no vácuo. Normalmente expressa em eV para átomos, mas em kJ mol⁻¹ para 1 mol de átomos. Pode ser matematicamente expressa pela seguinte expressão:



Existem mais de uma energia de ionização possível, sendo que a primeira energia de ionização se caracteriza como a energia necessária para levar um átomo neutro a um estado monovalente, a segunda energia de ionização se caracteriza como a energia necessária para levar um átomo monovalente a um estado divalente, etc.

É importante notar que a segunda energia de ionização é sempre maior que a primeira, a terceira maior que a segunda, etc. Isso porque a atração do núcleo pelos elétrons restantes se torna mais forte.

Afinidade eletrônica⁷: energia liberada ao se adicionar um elétron ao átomo de interesse, desde que ele esteja em fase gasosa e no vácuo. Altas afinidades eletrônicas indicam que grandes quantidades de energia são liberadas ao se ligar o elétron àquele átomo enquanto que afinidades eletrônicas negativas significam que é necessário fornecer energia ao sistema para que o elétron seja adicionado. Normalmente expressa em eV para átomos, mas em kJ mol⁻¹ para 1 mol de átomos. Pode ser matematicamente expressa pela seguinte expressão:



Energia de dissociação: é a energia necessária para separar átomos que estejam ligados. Quando maior este valor, que normalmente é dado em kJ mol⁻¹, mais forte a ligação em questão.

Orbitais atômicos: são “casca” que representam a superfície limite do local no qual um elétron pode ser encontrado em um átomo, ou seja, um limitante de espaço para a probabilidade de se encontrar o elétron. Ao contrário do que muitos pensam, os orbitais atômicos não possuem significado físico, já que se alteram perante certas operações como rotações e translações sem que a energia associada a este mude. Dessa maneira existem várias opções de orbitais “diferentes” com o mesmo valor de energia, fazendo com que este não se caracterize como um observável físico.

Orbitais moleculares: são “casca” que representam a superfície limite do local no qual um elétron pode ser encontrado em uma molécula. São formados à partir dos orbitais atômicos dos átomos formadores da molécula em questão, sendo que os orbitais moleculares adquirem características de um ou de outro orbital atômico dependendo dos níveis energéticos de cada um. Duas das primeiras teorias que foram desenvolvidas para explicar as propriedades das moléculas foram a TVL (Teoria da Ligação de Valência) e o TOM (Teoria do Orbital Molecular).

Por último, explicar-se-á o conceito por trás do teorema de Koopmans, o qual será utilizado mais adiante como uma maneira para se determinar as energias de ionização e afinidade eletrônica.

Segundo a definição, o teorema de Koopmans diz que “a energia de ionização de uma espécie atômica pode ser aproximada como menos o valor da energia do último orbital preenchido (HOMO) da espécie neutra¹¹”. E para a afinidade eletrônica teorema de Koopmans diz que a energia seria o negativo do orbital no qual o elétron é colocado¹, ou seja, o HOMO da espécie aniônica. Dessa forma, é uma maneira mais simples para se determinar as propriedades físico-químicas mencionadas anteriormente.

1.2. Bases e Escolhas de Bases

O intuito desta pequena (e última!) seção é explicar, sucintamente, o que são bases de cálculo e como se faz a escolha de tais bases para cálculos teóricos pelo método de Hartree-Fock.

Bases podem ser explicadas como a maneira utilizada para se resolver determinado problema. Por exemplo: em problemas de cálculo, por vezes, se faz necessário resolver derivadas e/ou integrais para que seja possível chegar na resolução do problema. No entanto, é possível, em vários casos, escolher como resolver o problema: pode-se usar o sistema de coordenadas cartesiano (xyz) ou o sistema de coordenadas esféricas ($r\theta\phi$), ou qualquer outro que seja interessante. Dessa forma,

as bases são instrumentos do cálculo as quais podem ser escolhidas de forma desejada, dependendo do propósito.

Neste trabalho, as bases escolhidas foram a 6-31G e a cc-pTVZ, que são um exemplo de base de Pople^{12,13} e Dunning¹³, respectivamente. Essas bases fazem uso da combinação de gaussianas para parametrizar as funções de onda do sistema.

A notação da base 6-31G¹³ indica que é uma base que usa 6 gaussianas para parametrizar cada função de onda do carço, sendo que a combinação dessas 6 irá possuir apenas um expoente; em seguida são usados dois conjuntos de gaussianas para parametrizar cada função de onda de valência, o primeiro com 3 gaussianas e o segundo com uma só. A combinação destes dois conjuntos irá usar o segundo expoente. Assim, como possui dois expoentes para expressar as funções de onda do sistema, essa base é classificada de dupla zeta.

A notação cc-p para a segunda base significa que é uma base que contém polarização (p), ou seja, usa mais orbitais além dos necessários, introduzindo termos que podem ser responsáveis pela maior flexibilidade do sistema; além de ser consistente com a correlação (cc), ou seja, nas iterações feitas a correlação da polarização introduzida será mantida. A notação TVZ indica que a base é tripla zeta (T) e que a base utiliza apenas as funções de onda de valência (V). Outro ponto que deve ser rapidamente comentado é que esta base possui mais gaussianas que a anterior, a qual faz uso de 10, enquanto essa varia de 14-34 dependendo do elemento¹³.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

1. Aprofundar e detalhar as aproximações envolvidas no modelo de cálculo quântico de Hartree-Fock para que se possa compreender as ideias e princípios envolvidos;
2. Realizar cálculos para determinar a energia de ionização e afinidade eletrônica dos elementos lítio, sódio e potássio, utilizando-se duas bases distintas, 6-31G e cc-pTVZ, pelos métodos ROHF, RHF e UHF, e comparar os valores obtidos com os valores experimentais;
3. Realizar cálculos para determinar a distância de ligação das moléculas de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio utilizando-se a base 6-31G, pelos métodos RHF e UHF, e comparar os valores obtidos com os valores experimentais;
4. Realizar cálculos para determinar a energia do estado fundamental e de dissociação da molécula de hidrogênio utilizando-se a base 6-31G, pelos métodos RHF e UHF, e comparar os valores obtidos com os valores experimentais;
5. Realizar cálculos para determinar como os elétrons são distribuídos no orbital molecular para as moléculas de oxigênio e nitrogênio, de formas a prever qual seria a forma preferencial, no estado fundamental, em cada caso (singleto ou tripleto), utilizando-se a base 6-31G, pelos métodos RHF e UHF, e comparar os valores obtidos com os valores experimentais;
6. Analisar o modelo de forma crítica (pelos resultados gerados), a fim de mostrar quais aspectos são bem descritos e quais são mal descritos neste modelo.

3. Métodos

3.1. Cálculo da Energia de Ionização

Para a realização dos cálculos da energia de ionização do lítio, sódio e potássio criaram-se entradas para o ORCA¹⁴ cujo formato geral segue aproximadamente, o que é mostrado na Figura 1, abaixo:

Figura 1 – Exemplo de entrada inicial para o ORCA, que neste caso, se trata do átomo de Li⁰, utilizando a base 6-31G, por ROHF.

```

pal nprocs 1 end
scf MaxIter 1000 end
! ROHF Grid4 6-31G
* xyz 0 2
Li 0.000 0.000 0.000
*
~
1,1 Tudo

```

Cada um dos campos destacados é relevante para a entrada em questão e por isso suas funções serão brevemente explicadas aqui, na ordem em que aparecem: 1) o termo scf é a sigla para Self-Consistent Field, ou seja, significa que os cálculos são auto consistentes. Este termo foi mantido constante em todas as entradas; 2) MaxIter 1000 indica que são permitidas até mil iterações para que o cálculo convirja para um resultado apropriado, sendo que, se necessário, é possível aumentar o número de iterações para valores maiores, como 2000, 5000, 10000, etc, conforme a necessidade e complexidade do problema. Este termo foi mantido em 1000 para todos os cálculos feitos, valor mais que suficiente para esta aplicação; 3) neste campo pode-se encontrar um dos 3 regimes de cálculo Hartree-Fock, ou seja, ROHF ou RHF ou UHF; 4) aqui pode-se escolher a malha de integração, Gridn (com n podendo variar de 0-7). Em todos os cálculos realizados utilizou-se o Grid4; 5) neste campo é colocada a base com a qual o cálculo será feito. 6) nesta área tem-se o sistema de coordenadas. Para todos os cálculos utilizou-se xyz que denota o sistema cartesiano de coordenadas; 7) neste espaço tem-se a carga do átomo em questão, a qual pode obviamente mudar, admitindo valores positivos para cátions, zero para o átomo neutro e valores negativos para ânions; 8) neste campo tem-se a multiplicidade de spin do átomo em questão, que pode variar dependendo

do estado do mesmo; 9) é o átomo do qual estão sendo calculados os parâmetros físico-químicos; 10) campo no qual são colocadas as coordenadas do átomo denotado em 9). Utilizaram-se sempre as coordenadas da origem (0,000 0,000 0,000).

As entradas para os átomos neutros, Li^0 , Na^0 e K^0 , utilizando-se a base 6-31G^{15,16,17}, em ROHF, foram, então, submetidas ao cálculo por um script que contém os comandos para que o programa ORCA tome os dados de entrada e consiga gerar arquivos de saída com os resultados desejados.

Em seguida, submeteram-se as entradas para os cátions destes elementos, Li^+ , Na^+ e K^+ , na mesma base, em RHF e UHF.

Depois disto, obtiveram-se as energias totais das respectivas saídas para calcular a energia de ionização do lítio, sódio e potássio, tanto por RHF como por UHF. Além disso, é possível utilizar o teorema de Koopmans, pelos dados da energia do HOMO, também encontrados nas respectivas saídas, para obter boas aproximações para esta propriedade físico-química.

Por último foram feitos cálculos de erro percentual dos valores obtidos teoricamente frente aos valores experimentais tabelados, quer por RHF, UHF ou Koopmans.

Repetiram-se todos os cálculos na segunda base, cc-pTVZ, de formas a obterem-se os valores das energias de ionização dos mesmos átomos por RHF, UHF e Koopmans.

3.2. Cálculo da Afinidade Eletrônica

Para obterem-se os valores das afinidades eletrônicas do lítio, sódio e potássio, utilizaram-se as saídas já prontas dos átomos neutros, em ROHF, submetendo-se novas entradas apenas para os ânions destes elementos, Li^- , Na^- e K^- , em RHF e UHF, para ambas as bases.

Com as saídas em mãos, foi possível obter-se as energias totais das mesmas para calcular a afinidade eletrônica do lítio, sódio e potássio, por RHF e UHF, em ambos os casos pelas duas bases, 6-31G^{15,16,17}, e cc-pVTZ. Além disso, pela energia do HOMO, é possível calcular a mesma propriedade pelo teorema de Koopmans.

Por último foram feitos cálculos de erro percentual dos valores obtidos teoricamente frente aos valores experimentais tabelados, quer por RHF, UHF ou Koopmans, feitas para ambas as bases.

3.3. Distância de Ligação para as Moléculas H₂, N₂ e O₂

Para o cálculo da distância de ligação do H₂, designaram-se entradas para o ORCA cujo formato segue sempre o mesmo estilo, o qual é mostrado na Figura 2, abaixo:

Figura 2 – Exemplo de entrada inicial para o ORCA, que neste caso, se trata da molécula de H₂, utilizando a base 6-31G, por RHF com distância entre os átomos de 0,100 Å.

```

%pal nprocs 1 end
%scf MaxIter 1000 end
! RHF Grid4 6-31G
* xyz 0 1
  H      0.000  0.000  0.000
  H      0.000  0.000  0.100
*
                                     1,1      Tudo

```

Nota-se que esta entrada é muito similar à entrada mostrada na Figura 1, com exceção da presença de um átomo extra. Assim, obtém-se a entrada para uma molécula diatômica, cuja distância de ligação é mostrada pela diferença das coordenadas z de ambos os átomos de hidrogênio.

Foram submetidas 33 entradas usando-se RHF para que o ORCA fizesse os cálculos da energia para cada entrada sendo que cada uma destas tinha a distância entre os átomos de hidrogênio modificada. Primeiramente, fizeram-se 20 cálculos variando a distância de 0,100 em 0,100 Å, de 0,100 até 2,000 Å. Em seguida, fizeram-se 13 cálculos variando a distância de 2,000 em 2,000 Å, de 4,000 até 20,000 Å.

Com as saídas em mãos, obtiveram-se os valores de energia total para cada caso e pode-se, então, plotar um gráfico da energia em eletrôn-volt pela distância em angstroms. O gráfico gerado possui o mesmo comportamento de uma curva de potencial de Lennard-Jones, apresentando um mínimo de energia, local no qual tem-se a distância de ligação de equilíbrio para esta molécula diatômica.

Para a molécula de H₂ ainda se designaram mais 33 entradas para que tudo fosse refeito em UHF, para que os resultados pudessem ser comparados posteriormente. É importante ressaltar que os cálculos foram feitos para a molécula de H₂ com multiplicidade de spin 1, ou seja, seu estado fundamental como singlete. Ocorreu, no entanto, um problema, o qual será relatado

posteriormente, após a distância de 9,000 Å no sistema UHF, após a qual a molécula passou a ser computada como tripleto.

No caso das moléculas de N₂ e O₂ empregou-se o comando opt após o campo que define a base utilizada para que não fosse necessário plotar as curvas destas moléculas. O comando opt é utilizado para otimizar a geometria da molécula fornecida. Assim, mesmo que se coloquem coordenadas arbitrárias, o cálculo irá fornecer, nos resultados, qual é o valor da distância de ligação de equilíbrio. Para ambas moléculas se empregaram os sistemas RHF e UHF para dois estados, singleto e tripleto.

3.3.1. Energia do Estado Fundamental e de Dissociação da Molécula de H₂

Para estimar-se a energia do estado fundamental da molécula de H₂ fez-se uso dos resultados já gerados pelo cálculo da distância de ligação de equilíbrio do mesmo, por RHF e UHF.

Tomaram-se, então, os gráficos da energia em função da distância e considerou-se que o valor de energia no poço, ou seja, a energia para a distância de equilíbrio da molécula, é o valor de energia do estado fundamental da molécula de H₂.

Para se estimar a energia de dissociação da molécula de H₂ fez-se uso dos mesmos gráficos, utilizando-se a diferença entre o poço de energia e o patamar observado. Por último, calcularam-se os erros percentuais destas medidas.

3.4. Teoria do Orbital Molecular: N₂ e O₂

Neste último tópico realizaram-se cálculos para os átomos de nitrogênio e oxigênio por RHF e UHF, sendo que o estado fundamental do nitrogênio é quarteto e o do oxigênio é tripleto.

Na sequência, empregaram-se as saídas das moléculas de N₂ e O₂, realizadas anteriormente para obtenção das distâncias de equilíbrio, feitas por RHF e UHF, nos estados de singleto e tripleto, com a intenção de comparar os valores obtidos para as energias de cada orbital molecular com os orbitais atômicos, de formas que seja possível prever como montar o diagrama do orbital molecular para estas duas espécies e qual seria o estado fundamental correto de cada uma, singleto ou tripleto.

4. Resultados e Discussão

4.1. Cálculo da Energia de Ionização

4.1.1. Série Li^+ , Na^+ e K^+

A partir de uma entrada inicial, mostrado na Figura 1, fez-se um cálculo da energia de um átomo de Li^0 .

Entre os resultados mostrados na saída gerada, destacam-se os mostrados nas Figuras 3 e 4, que respectivamente mostram os termos energéticos e as energias para cada orbital do Li^0 .

Figura 3 – Parte da saída obtida para o átomo Li^0 , utilizando a base 6-31G, por ROHF, na qual são mostradas as componentes da energia do sistema.

```

-----
TOTAL SCF ENERGY
-----
Total Energy      :          -7.43123499 Eh          -202.21418 eV
Components:
Nuclear Repulsion :          0.00000000 Eh           0.00000 eV
Electronic Energy  :          -7.43123499 Eh          -202.21418 eV
One Electron Energy:         -9.72815306 Eh          -264.71650 eV
Two Electron Energy:          2.29691807 Eh           62.50232 eV

```

Figura 4 – Parte da saída obtida para o Li^0 , utilizando a base 6-31G, por ROHF, na qual são mostradas as energias dos orbitais.

```

-----
ORBITAL ENERGIES
-----
NO   OCC   E (Eh)   E (eV)
 0   2.0000 -2.469294 -67.1929
 1   1.0000 -0.195767 -5.3271
 2   0.0000  0.038124  1.0374
 3   0.0000  0.038124  1.0374
 4   0.0000  0.038124  1.0374
 5   0.0000  0.196703  5.3526
 6   0.0000  0.205027  5.5791
 7   0.0000  0.205027  5.5791
 8   0.0000  0.205027  5.5791

```

Observando-se a notação das Figuras 3 e 4, destacam-se os termos: Total Energy, que é a energia total obtida pelo cálculo autoconsistente, apresentada em duas unidades diferentes, o Hartree (Eh) e eletrivolt (eV); NO, que é uma numeração arbitrária dada aos orbitais; OCC, que é a ocupação de cada um destes orbitais, que no ROHF pode ser 0, 1 ou 2; e os termos E (Eh) e E (eV) que são os valores de energia de cada orbital em Hartree e eletrivolt, respectivamente.

Em seguida, fez-se o cálculo de energia para um átomo de Li^+ . No entanto, é importante ressaltar que este cálculo pode ser feito de duas formas diferentes: ou usando-se RHF ou UHF.

Dessa forma, escolheu-se, primeiramente, fazer o cálculo de energia para um átomo de Li^+ por RHF, cuja entrada inicial é mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Entrada inicial para o átomo de Li^+ , utilizando a base 6-31G, por RHF.

```

pal nprocs 1 end
%scf MaxIter 1000 end
! RHF Grid4 6-31G
* xyz 1 1
  Li    0.000    0.000    0.000
*
~
                                     1,1          Tudo

```

Observando-se a notação, e comparando-a com os termos descritos na Figura 1, vê-se que o único termo diferente é o RHF, mencionado acima.

A partir desta entrada, na saída gerada, os resultados mais interessantes são mostrados Figuras 6 e 7, que respectivamente mostram os termos energéticos e as energias para cada orbital do Li^+ .

Figura 6 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por RHF, na qual são mostradas as componentes da energia do sistema.

```

-----
TOTAL SCF ENERGY
-----
Total Energy      :                -7.23548002 Eh      -196.88742 eV
Components:
Nuclear Repulsion :                0.00000000 Eh              0.00000 eV
Electronic Energy  :               -7.23548002 Eh      -196.88742 eV
One Electron Energy:               -8.88583475 Eh      -241.79586 eV
Two Electron Energy:                1.65035473 Eh        44.90844 eV

```

Figura 7 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por RHF, na qual são mostradas as energias dos orbitais.

----- ORBITAL ENERGIES -----			
NO	OCC	E (Eh)	E (eV)
0	2.0000	-2.792563	-75.9895
1	0.0000	-0.195749	-5.3266
2	0.0000	-0.124555	-3.3893
3	0.0000	-0.124555	-3.3893
4	0.0000	-0.124555	-3.3893
5	0.0000	0.015582	0.4240
6	0.0000	0.015582	0.4240
7	0.0000	0.015582	0.4240
8	0.0000	0.030012	0.8167

Da Figura 3 obtém-se o valor de energia de -202,21418 eV para o Li^0 e da Figura 6, o valor de -196,88742 eV para o Li^+ . Assim, com estes dados é possível se obter a energia de ionização do lítio, utilizando-se a equação (21).

Portanto:

$$E.I.(Li)/eV = E(Li^+) - E(Li^0) = -196,88742 - (-202,21418) = 5,32676 eV$$

Comparando esse valor com dados experimentais¹⁸, cujo valor é 5,3917 eV, torna-se possível calcular o erro do cálculo feito, segundo a seguinte fórmula de erro percentual mostrada a seguir:

$$Erro(\%) = \left| \frac{Valor(tabelado) - Valor(obtido)}{Valor(tabelado)} \right| \times 100 \dots (23)$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,3917 - 5,3268}{5,3917} \right| \times 100 = 1,20 \%$$

Em seguida, fez-se o cálculo de energia para um átomo de Li^+ utilizando-se UHF, destacado na Figura 8, cuja entrada inicial é mostrada abaixo:

Figura 8 – Entrada inicial para o átomo de Li^+ , utilizando a base 6-31G, por UHF.

```

pal nprocs 1 end
%scf MaxIter 1000 end
!UHF Grid4 6-31G
* xyz 1 1
  Li    0.000    0.000    0.000
*
~
                                     1,1      Tudo

```

A partir desta entrada, na saída gerada, os resultados mais interessantes são mostrados Figuras 9 e 10, que respectivamente mostram os termos energéticos e as energias para cada orbital Li^+ .

Figura 9 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por UHF, na qual são mostradas as componentes da energia do sistema.

```

-----
TOTAL SCF ENERGY
-----
Total Energy      :          -7.23547993 Eh      -196.88742 eV

Components:
Nuclear Repulsion :          0.00000000 Eh           0.00000 eV
Electronic Energy  :          -7.23547993 Eh      -196.88742 eV

One Electron Energy:          -8.88583477 Eh      -241.79586 eV
Two Electron Energy:          1.65035484 Eh        44.90844 eV

```

Figura 10 – Parte da saída obtida para o átomo Li^+ , utilizando a base 6-31G, por UHF, na qual são mostradas as energias dos orbitais.

```

-----
ORBITAL ENERGIES
-----

```

SPIN UP ORBITALS				SPIN DOWN ORBITALS			
NO	OCC	E (Eh)	E (eV)	NO	OCC	E (Eh)	E (eV)
0	1.0000	-2.792563	-75.9895	0	1.0000	-2.792563	-75.9895
1	0.0000	-0.195749	-5.3266	1	0.0000	-0.195749	-5.3266
2	0.0000	-0.124555	-3.3893	2	0.0000	-0.124555	-3.3893
3	0.0000	-0.124555	-3.3893	3	0.0000	-0.124555	-3.3893
4	0.0000	-0.124555	-3.3893	4	0.0000	-0.124555	-3.3893
5	0.0000	0.015582	0.4240	5	0.0000	0.015582	0.4240
6	0.0000	0.015582	0.4240	6	0.0000	0.015582	0.4240
7	0.0000	0.015582	0.4240	7	0.0000	0.015582	0.4240
8	0.0000	0.030012	0.8167	8	0.0000	0.030012	0.8167

Observando-se as Figuras 9 e 10 podem-se destacar o valor da energia total, no primeiro caso, e a presença de orbitais spin up e spin down, no segundo caso. Este último se deve ao próprio tipo

de cálculo realizado, que é UHF que, como já mencionado, considera os elétrons num mesmo estado como possuindo diferentes energias.

A partir destes resultados é possível se obter, novamente, a energia de ionização do lítio, como feito acima. Da Figura 3 obtém-se o valor de energia de -202,21418 eV para o Li^0 e da Figura 9 o valor de -196,88742 eV para o Li^+ . Portanto, pela equação (21) tem-se:

$$E.I.(Li)/eV = E(Li^+) - E(Li^0) = -196,88742 - (-202,21418) = 5,32676 eV$$

Comparando esse valor obtido com dados experimentais¹⁸, como feito acima, torna-se possível calcular o erro do cálculo feito, pela equação (21).

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,3917 - 5,3268}{5,3917} \right| \times 100 = 1,20 \%$$

Nota-se que ambos os resultados foram exatamente iguais, tanto por RHF como UHF.

Os dados gerados podem, também, ser analisados pelo Teorema de Koopmans, como já mencionado anteriormente. Portanto, para presente caso, a primeira energia de ionização do lítio seria igual ao valor negativo do último valor de energia do último orbital ocupado, que, como mostrado pela Figura 4, possui valor de energia igual a -5,3271 eV. Dessa forma, pelo teorema de Koopmans, a energia de ionização seria 5,3271 eV, caracterizando-se como resultado muito próximo ao obtido pela diferença entre as espécies catiônica e neutra, calculadas anteriormente.

A importância desse teorema para a Química Computacional seria o seu ganho em termos de tempo, já que seria necessário realizar cálculos apenas para o átomo neutro.

Calculando-se o erro da energia de ionização do lítio, utilizando-se o Teorema de Koopmans, segundo a equação (21) o valor obtido é:

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,3917 - 5,3271}{5,3917} \right| \times 100 = 1,20 \%$$

Ou seja, o erro permanece o mesmo, mas o cálculo, em si, se torna mais fácil. No entanto, é importante ressaltar que o Teorema de Koopmans possui suas limitações e não pode ser utilizado em todos os casos, mas com respeito aos átomos isolados este funciona muito bem.

Em seguida, fizeram-se os cálculos para os átomos de Na^0 por ROHF e para o Na^+ por RHF e UHF. Pela grande similaridade com as entradas e saídas anteriores, apenas serão relatados os valores encontrados e as comparações com os dados experimentais.

Para o átomo neutro, o valor da energia obtida foi -4403,92815 eV e a energia do HOMO foi de -4,9589 eV. Para o cátion em RHF a energia encontrada foi de -4398,97255 eV e em UHF a mesma obteve valor de -4398,97257 eV. O valor tabelado da energia de ionização para o sódio é 5,1391 eV¹⁸.

Os cálculos de energia de ionização e erro considerando o RHF:

$$E.I.(Na)/eV = E(Na^+) - E(Na^0) = -4398,97255 - (-4403,92815) = 4,95560 \text{ eV}$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,1391 - 4,9556}{5,1391} \right| \times 100 = 3,57 \%$$

Os cálculos de energia de ionização e erro considerando o UHF:

$$E.I.(Na)/eV = E(Na^+) - E(Na^0) = -4398,97257 - (-4403,92815) = 4,95558 \text{ eV}$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,1391 - 4,9556}{5,1391} \right| \times 100 = 3,57 \%$$

Pelo Teorema de Koopmans:

$$E.I.(K)/eV = 4,9589 \text{ eV}$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,1391 - 4,9589}{5,1391} \right| \times 100 = 3,51 \%$$

Em seguida, fizeram-se os cálculos para os átomos de K^0 por ROHF e para o K^+ por RHF e UHF. Como as entradas e saídas são extremamente parecidas com as já mostradas anteriormente no caso do lítio, relatar-se-á apenas os valores encontrados e as comparações com os dados experimentais.

Para o átomo neutro, o valor da energia obtida foi -16302,85586 eV e a energia do HOMO foi de -4,0134 eV. Para o cátion em RHF a energia encontrada foi de -16298,84783 eV e em UHF a mesma obteve valor de -16298,84783 eV. O valor tabelado da energia de ionização para o potássio é 4,3407 eV¹⁸.

Os cálculos de energia de ionização e erro considerando o RHF:

$$E.I.(K)/eV = E(K^+) - E(K^0) = -16298,84783 - (-16302,85586) = 4,00803 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{4,3407 - 4,0080}{4,3407} \right| \times 100 = 7,66 \%$$

Os cálculos de energia de ionização e erro considerando o UHF:

$$E.I.(K)/eV = E(K^+) - E(K^0) = -16298,84783 - (-16302,85586) = 4,00803 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{4,3407 - 4,0080}{4,3407} \right| \times 100 = 7,66 \%$$

Pelo Teorema de Koopmans:

$$E.I.(K)/eV = 4,0134 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{4,3407 - 4,0134}{4,3407} \right| \times 100 = 7,54 \%$$

De posse dessas informações e com o objetivo de se obter mais dados para melhor compreensão dos cálculos e de seus resultados, almejava-se realizar cálculos para o resto da família dos metais alcalinos mas a base utilizada para este fim, a 6-31G, não possui parâmetros para elementos mais pesados e, portanto, optou-se por escolher outra base, a cc-pVTZ, para realizarem-se cálculos para o lítio e para o sódio com a finalidade de compararem-se as bases.

Não foi possível realizarem-se os cálculos para o potássio pois a base cc-pVTZ não tem parâmetros para esse átomo.

Dessa forma, para o lítio por RHF tem-se:

$$E.I.(Li)/eV = E(Li^+) - E(Li^0) = -196,91191 - (-202,25347) = 5,34156 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,3917 - 5,3416}{5,3917} \right| \times 100 = 0,93 \%$$

E por UHF obtém-se:

$$E.I.(Li)/eV = E(Li^+) - E(Li^0) = -196,91192 - (-202,25347) = 5,34155 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,3917 - 5,3416}{5,3917} \right| \times 100 = 0,93 \%$$

Pelo Teorema de Koopmans:

$$E.I.(K)/eV = 5,3419 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,3917 - 5,3419}{5,3917} \right| \times 100 = 0,92 \%$$

No caso do sódio em RHF os resultados foram:

$$E.I.(Na)/eV = E(Na^+) - E(Na^0) = -4399,42804 - (-4404,38001) = 4,95197 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,1391 - 4,9520}{5,1391} \right| \times 100 = 3,64 \%$$

Para o mesmo átomo em UHF:

$$E.I.(K)/eV = E(K^+) - E(K^0) = -4399,42804 - (-4404,38001) = 4,95197 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,1391 - 4,9520}{5,1391} \right| \times 100 = 3,64 \%$$

Pelo Teorema de Koopmans:

$$E.I.(K)/eV = 4,9557 eV$$

$$Erro(\%) = \left| \frac{5,1391 - 4,9557}{5,1391} \right| \times 100 = 3,57 \%$$

Ao fim de todos os cálculos elaboraram-se as Tabelas 1 e 2, mostradas abaixo, com a finalidade de compilar os resultados para facilitar a discussão dos mesmos.

Tabela 1 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base 6-31G para a energia de ionização do lítio, sódio e potássio.

Base: 6-31G	Li			Na			K		
	RHF	UHF	Koopmans	RHF	UHF	Koopmans	RHF	UHF	Koopmans
Resultado	5,3268	5,3268	5,3271	4,9556	4,9556	4,9589	4,0080	4,0080	4,0134
Erro (%)	1,20	1,20	1,20	3,57	3,57	3,51	7,66	7,66	7,54

Tabela 2 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base cc-pTVZ para a energia de ionização do lítio e sódio.

Base: cc-pTVZ	Li			Na		
	RHF	UHF	Koopmans	RHF	UHF	Koopmans
Resultado	5,3416	5,3416	5,3419	4,9520	4,9520	4,9557
Erro (%)	0,93	0,93	0,92	3,64	3,64	3,57

Observando os dados advindos dos cálculos feitos para os 3 átomos é visível que os resultados obtidos são muito satisfatórios. Isso ocorre porque, neste caso, as energias dos orbitais das espécies catiônicas são próximas às energias observadas para os estados neutros, ou seja, não ocorre relaxação eletrônica significativa no sistema, ou seja, ao se retirar um elétron destes átomos as energias dos orbitais não se alteram significativamente, da espécie neutra para a espécie catiônica. Assim, como o modelo funciona bem para átomos razoavelmente pequenos no estado fundamental, os cálculos das energias de ionização se aproximam dos valores que são medidos experimentalmente.

O teorema de Koopmans também funciona justamente pelo mesmo motivo: não há relaxação eletrônica do sistema, ocorrendo, portanto, cancelamentos das energias dos orbitais do cátion com as do átomo neutro, de formas que resta apenas o estado HOMO ocupado no átomo neutro, cuja energia se aproxima também dos valores experimentais para cada caso.

Outro ponto a ser mencionado é observar que, para ambas as bases escolhidas, o erro observado para o mesmo átomo permaneceu praticamente o mesmo. Isso provavelmente ocorre porque os sistemas estudados ainda são muito pequenos, de formas que, mesmo trocando-se a base, não se observam grandes mudanças.

Em termos dos erros indicados nas Tabelas 1 e 2 é possível dizer que o erro aumenta progressivamente conforme o tamanho do átomo aumenta na família, independente da base utilizada. Isso ocorre pois, com o aumento do número de elétrons, a relaxação do sistema começa a ser importante e, pelo fato do método não possuir correlação eletrônica, o resultado será um erro maior na previsão da propriedade em questão.

É importantíssimo mencionar que estes resultados obtidos acabam sendo fruto de cancelamentos que ocorrem durante o processo do cálculo, já que o método não possui correlação eletrônica. Assim, os bons resultados alcançados são na realidade gerados por “coincidência”, por alguns erros positivos que se anulam com outros erros negativos. Dessa forma, os resultados esperados são obtidos, que possuem até baixos desvios dos valores experimentais, mas pelos motivos errados, embora se entendam as razões que causam tal problema.

4.2. Cálculo da Afinidade Eletrônica

4.2.1. Série Li⁻, Na⁻ e K⁻

Os cálculos da afinidade eletrônica foram feitos da mesma maneira que os mostrados anteriormente para a energia de ionização, os quais não serão explicitamente mostrados aqui pela grande semelhança com os já realizados e também a fim de evitar vãs e enfadonhas repetições. Ao final de todos os cálculos, elaboraram-se as Tabelas 3 e 4, mostradas abaixo, com a finalidade de compilar os resultados para facilitar a discussão dos mesmos, e, à critério de informação, os valores tabelados de afinidade eletrônica para o lítio, sódio e potássio são, respectivamente: é 0,6180 eV, 0,5479 eV e 0,5015 eV¹⁸.

Tabela 3 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base 6-31G para a afinidade eletrônica do lítio, sódio e potássio.

Base: 6-31G	Li			Na			K		
	RHF	UHF	Koopmans	RHF	UHF	Koopmans	RHF	UHF	Koopmans
Resultado	0,7034	0,7033	0,4908	0,3840	0,3840	0,1609	0,2150	0,2158	0,0109
Erro (%)	13,82	13,80	20,58	29,91	29,91	70,63	57,13	56,97	97,83

Tabela 4 – Resumo dos dados obtidos usando-se a base cc-pTVZ para a afinidade eletrônica do lítio e sódio.

Base: cc-pTVZ	Li			Na		
	RHF	UHF	Koopmans	RHF	UHF	Koopmans
Resultado	0,3647	0,3647	0,1004	0,2884	0,2884	0,0358
Erro (%)	40,99	40,99	83,75	47,36	47,37	93,47

Observando os dados adquiridos dos cálculos feitos para os 3 átomos é visível que os resultados obtidos para essa propriedade não são nada satisfatórios. Diferentemente do caso anterior, isso ocorre porque as energias dos orbitais das espécies neutra e aniônica são bastante diferentes entre si, ou seja, a relaxação eletrônica é significativa no sistema para essa propriedade. Dessa forma, os cálculos das afinidades eletrônicas apresentam valores muito distantes dos medidos experimentalmente.

Já o teorema de Koopmans falha terrivelmente pelo mesmo motivo: como há relaxação eletrônica neste caso, os cancelamentos das energias dos orbitais do átomo neutro com os do ânion não ocorrem corretamente, de formas que a energia do estado HOMO que deveria restar do ânion não corresponde à energia observada nos valores experimentais para essa propriedade.

Comparando-se as bases escolhidas, nota-se que neste caso o erro observado para o mesmo átomo foi muito diferente, sendo que na base 6-31G os erros apresentaram valores inferiores aos da base cc-pTVZ, para a maior parte dos cálculos. Isso se deve provavelmente ao fato de que a primeira base mencionada parametriza as funções do carço assim com as de valência, enquanto que a segunda base parametriza apenas a valência. Como a relaxação eletrônica é importante para esta situação, a melhor base seria aquela que descreve melhor o que acontece no átomo de forma geral ao invés de uma base que descreva mais detalhadamente o que acontece apenas na valência do mesmo.

Em termos dos erros indicados nas Tabelas 3 e 4 é possível dizer que o erro aumenta progressivamente conforme o tamanho do átomo aumenta na família, independente da base

utilizada. Isso ocorre pois, com o aumento do número de elétrons, a relaxação do sistema passará a ter um papel ainda mais essencial e, pelo fato do método não possuir correlação eletrônica, o resultado será um erro maior na previsão da propriedade em questão.

É importantíssimo mencionar que o método de Hartree-Fock tem problemas já reconhecidos com cálculos que envolvam ânions ou mudanças muito bruscas de energia dos estados fundamentais, por se tratar de um método que foi desenvolvido e deduzido mais especificamente para o estado fundamental². Quando utilizado para estados excitados ou para situações na qual seja necessário envolver cátions e ânions é possível que os resultados gerados sejam ou não compatíveis com os dados advindos dos experimentos. Se forem compatíveis com os mesmos o são por fruto de cancelamentos que ocorrem durante o processo do cálculo, como já mencionado anteriormente, ou seja, por pura “coincidência”.

Dessa forma, os resultados esperados não foram alcançados, com altos índices de erro, pelas razões supracitadas.

4.3. Distância de Ligação para as Moléculas H₂, N₂ e O₂

Nessa seção determinaram-se as distâncias de ligação para três moléculas: H₂, N₂ e O₂.

Primeiramente, mostrar-se-á os gráficos plotados para o H₂, por RHF e UHF, ao se variar a distância de ligação entre os átomos do mesmo de 0,100 a 2,000 Å como apontado nas Figuras 11 e 12, para RHF e UHF, respectivamente.

Figura 11 – Variação da energia total em função da distância para molécula de H₂, por RHF.

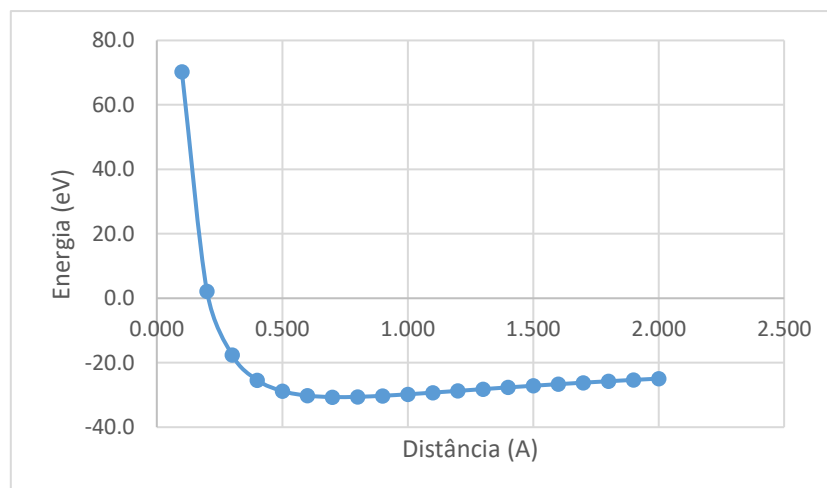
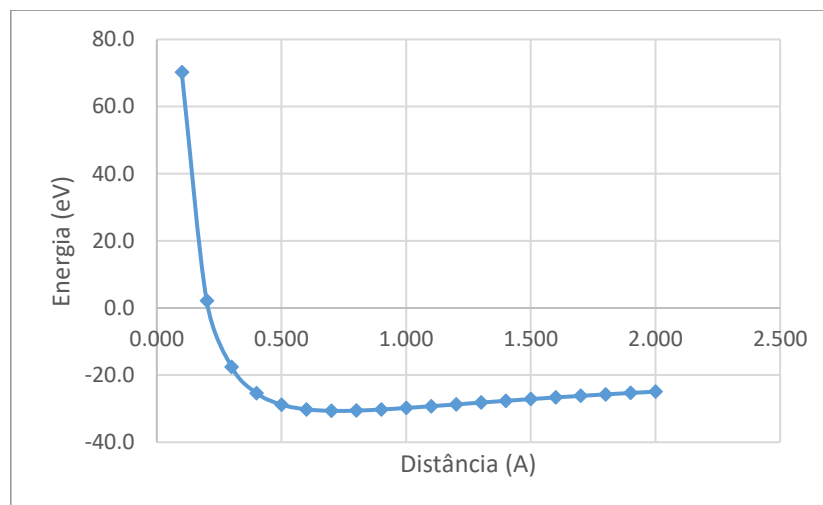


Figura 12 – Variação da energia total em função da distância para molécula de H₂, por UHF.



Nota-se pelas Figuras 11 e 12 que os gráficos possuem o mesmo formato e, de fato, são totalmente sobreponíveis da forma que são mostrados acima. Ora, da forma que são mostradas, já é possível dizer que a distância de equilíbrio para a molécula de H₂ é aproximadamente 0,700 Å em ambos os casos, pois este é o valor no qual a função possui ponto de mínimo.

O valor experimental para essa distância é 0,741 Å¹⁸, que fornece um erro percentual de 5,53 % para ambos os casos, por RHF e UHF.

Já para as moléculas N₂ e O₂ os resultados já estavam presentes nas saídas, cujos valores são mostrados na Tabela 5. Como ambas as moléculas foram calculadas na forma singleto e tripleto, fez-se a distinção pelas letras “s” e “t”, que significam singleto e tripleto, respectivamente. Os valores tabelados para a distância de ligação dessas moléculas são 1,0977 Å e 1,2074 Å, respectivamente¹⁸.

Tabela 5 – Valores para a distância de ligação para N₂ e O₂, para as diferentes condições apresentadas.

	N ₂ s RHF	N ₂ s UHF	N ₂ t RHF	N ₂ t UHF	O ₂ s RHF	O ₂ s UHF	O ₂ t RHF	O ₂ t UHF
Resultado (Å)	1,0892		1,2166		1,1934		1,1948	
Erro (%)	0,77		10,83		1,16		1,04	

Pelos dados mostrados acima, observa-se que os valores obtidos estão próximos dos valores da literatura, exceto pelo caso da molécula de N₂ cuja multiplicidade de spin é tripleto. Isso indica que provavelmente essa molécula não possui naturalmente essa configuração, fato que será comprovado mais adiante.

Comparando-se os dois métodos, (levantar a curva e obter o mínimo ou utilizar o comando opt) observa-se que o primeiro é muito mais trabalhoso que o segundo e para uma mesma molécula o segundo método é mais exato que o primeiro. Só para termos de comparação, ao realizar-se o cálculo com a opção opt para o H₂ o valor resultante foi 0,73 Å, que fornece um erro percentual de 1,48 %.

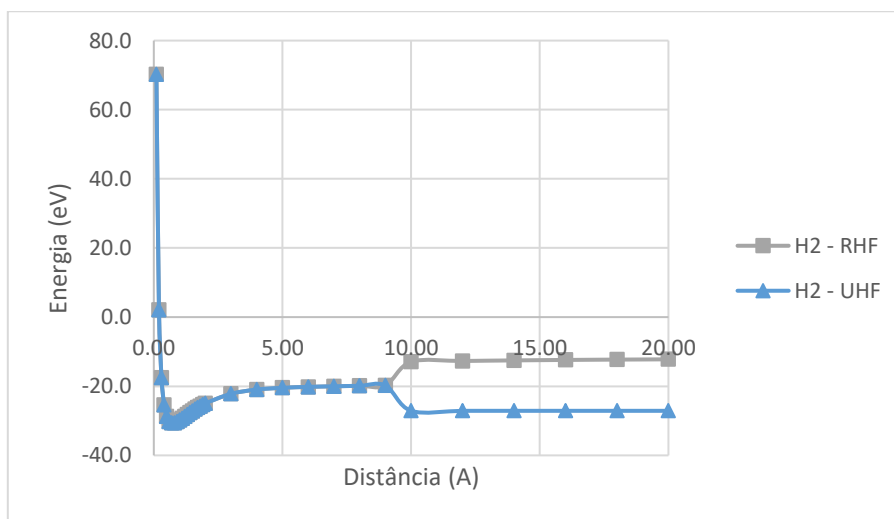
Dessa maneira, os resultados esperados são obtidos, com erros relativamente baixos, com exceção do N₂ tripleto, mostrando mais uma aplicação do método. Embora simples, essa aplicação não tem os problemas mencionados para as duas propriedades físico-químicas vistas anteriormente.

4.3.1. Energia do Estado Fundamental e de Dissociação da Molécula de H₂

Utilizando-se os mesmos resultados obtidos para se determinar a distância de ligação da molécula de H₂ tentou-se prever as energias de ionização e dissociação da mesma.

Para isso, mostra-se, na Figura 13, a comparação de ambas as curvas plotadas, agora de 0,100 a 20,000 Å.

Figura 13 – Comparação das curvas da energia total em função da distância para a molécula de H₂ por RHF e UHF.



Ora, a energia do estado fundamental seria o valor no qual observa-se o mínimo da energia, que, neste caso, ocorre quando os átomos estão a uma distância de 0,700 Å um do outro, possuindo valor de 30,6434 eV em ambos os casos, ou seja, por RHF e UHF.

Sabendo-se que a energia do estado fundamental para o átomo de hidrogênio é $13,5984 \text{ eV}^{18}$, pode-se inferir que, para a molécula de H_2 , uma boa aproximação é multiplicar esse valor por dois, que resulta em $27,1968 \text{ eV}$. Ao realizar-se o cálculo de erro percentual obteve-se $12,67 \%$.

Na sequência, obtiveram-se os valores da dissociação desta mesma molécula pela diferença entre o valor do patamar e da energia do poço de energia (ponto mínimo da curva). O valor tabelado é de $4,5165 \text{ eV}^{18}$. Os valores obtidos pela diferença foram: $18,4282 \text{ eV}$ e $3,5282 \text{ eV}$ por RHF e UHF, respectivamente, e o erro calculado foi de $308,01 \%$ e $21,88 \%$, respectivamente.

Isso porque, ao realizarem-se os cálculos por RHF, considerando a molécula como singlete, entre os valores de $9,000$ e $10,000 \text{ \AA}$ nota-se que há uma mudança da tendência do gráfico. Essa mudança se deve ao fato de que a partir deste momento, as saídas relatam que a separação dos núcleos de hidrogênio ocorre de maneira a formar um cátion e um ânion, o que é problemático pois essa separação deveria ocorrer homoliticamente. Por causa desta separação errônea, o resultado por RHF obtém esse valor de erro tão grande.

Por UHF vê-se que o resultado obtido é muito próximo do valor esperado. Isso porque entre os valores de $9,000$ e $10,000 \text{ \AA}$ estes mantem a separação homolítica. No entanto, a partir de $9,000 \text{ \AA}$ é impossível continuar realizando os cálculos para a molécula em singlete, já que não ocorre conversão do mesmo, ainda que com 10000 iterações. Assim, esta é mudada para tripleto, que permite a separação homolítica e os cálculos conseguem resultados satisfatórios pois a conversão volta a ocorrer. Mesmo assim, o erro por UHF foi significativamente elevado, provavelmente advindo do fato de usar-se o tripleto a partir da distância de $10,000 \text{ \AA}$.

É interessante notar que para todas as propriedades analisadas até agora, o método funcionou razoavelmente bem para uma das duas propriedades relacionadas, ou seja, funcionou bem para energia de ionização dos átomos e mal para a energia de afinidade eletrônica dos mesmos e agora funcionou razoavelmente bem para a energia do estado fundamental da molécula de H_2 mas não tão bem para a energia de dissociação da mesma.

4.4. Teoria do Orbital Molecular: N_2 e O_2

Através das saídas geradas pôde-se construir diagramas da distribuição dos elétrons nos orbitais atômicos e moleculares para cada espécie.

Nas Figuras 14 e 15, que podem ser visualizadas abaixo, têm-se a construção dos diagramas para os átomos isolados nos dois regimes de cálculo que foram utilizados. Os valores de energia e as ocupações de cada estado foram retiradas dos arquivos de saída gerados.

Figura 14 – Diagramas da energia dos orbitais atômicos para o nitrogênio por ROHF (esquerda) e UHF (direita).

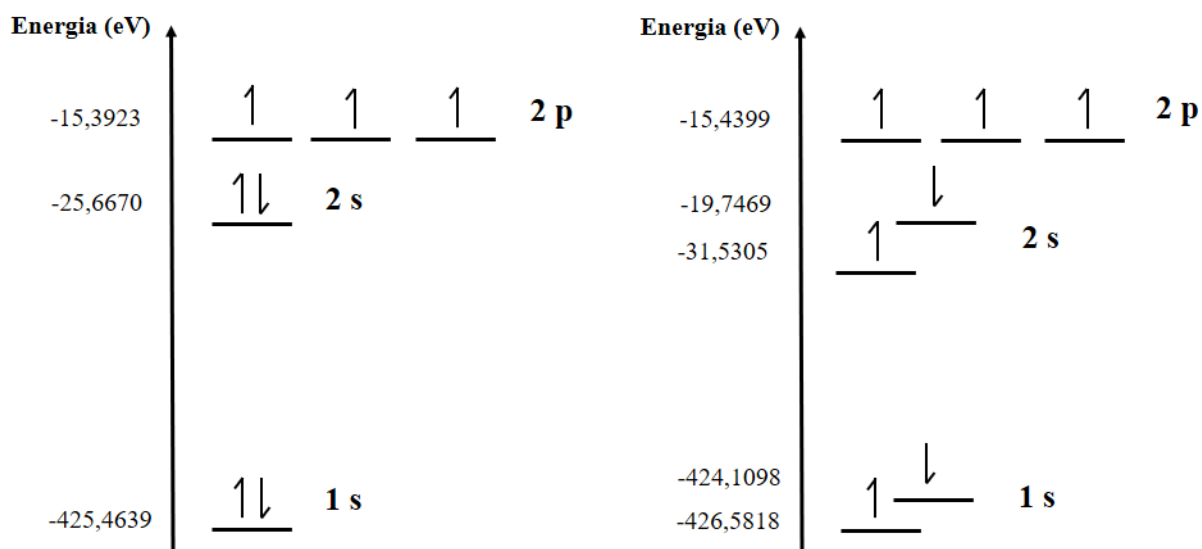
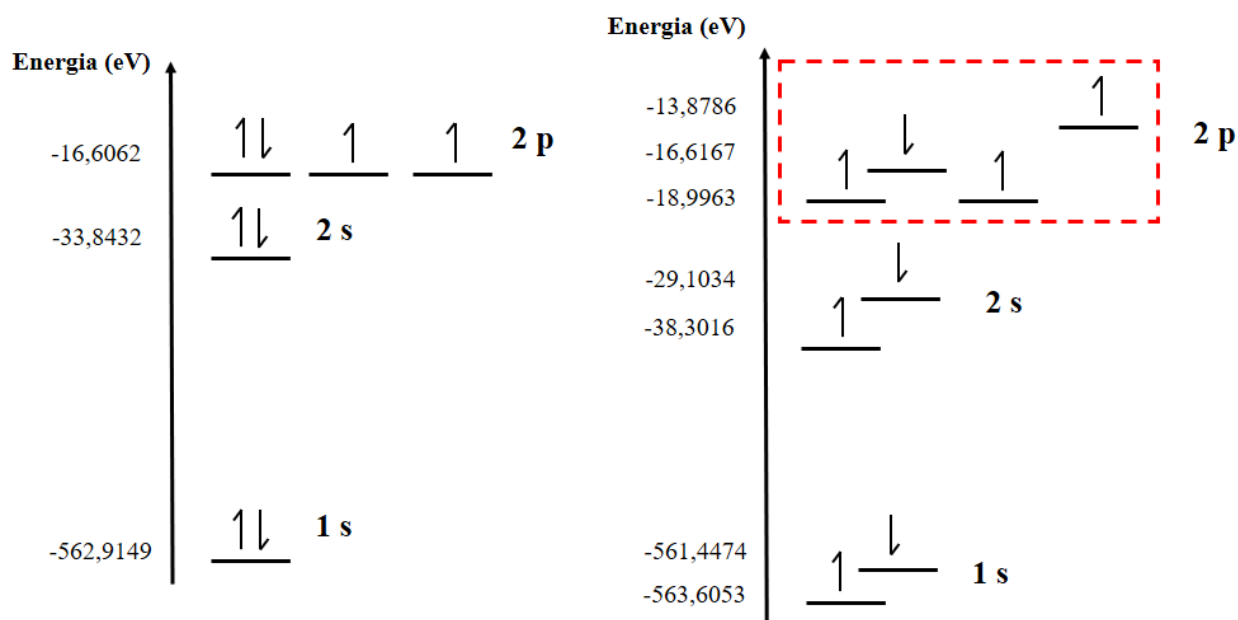
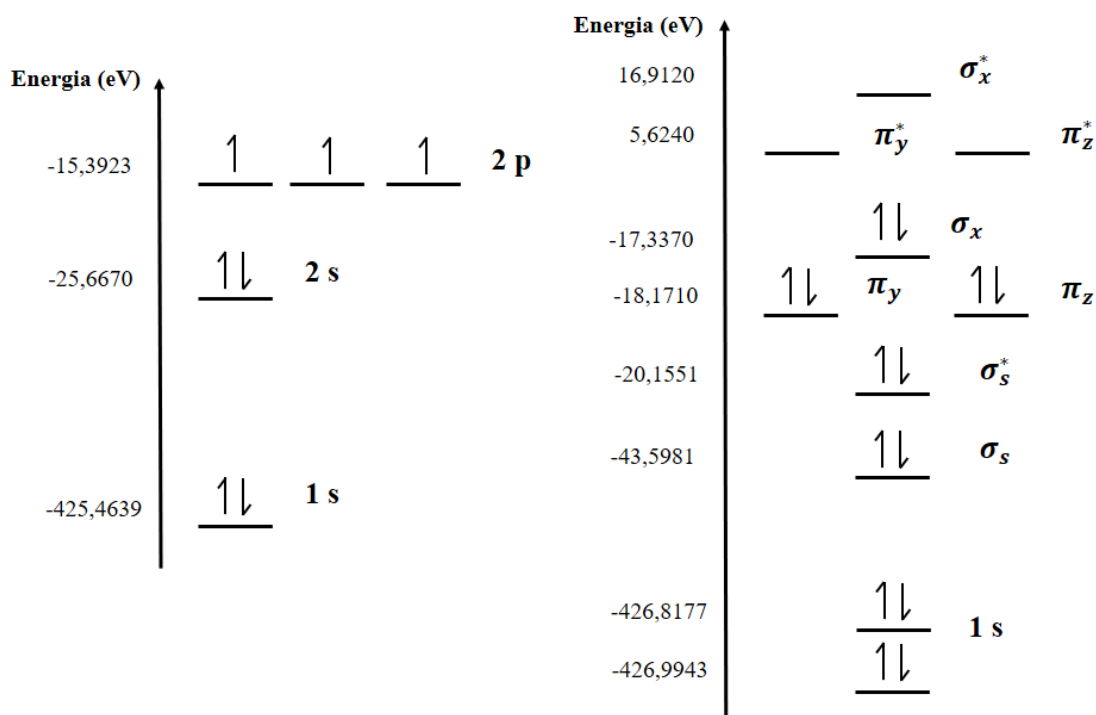


Figura 15 – Diagramas da energia dos orbitais atômicos para o oxigênio por ROHF (esquerda) e UHF. (direita).



Em seguida, foram feitas comparações de certos diagramas mostrados acima com os diagramas para as moléculas de N_2 e O_2 . Ambas moléculas foram calculadas por RHF e UHF e em singleto e tripleto, ou seja, dever-se-ia ter 8 diagramas como resultado, mas os diagramas gerados por RHF e UHF obtiveram os mesmos resultados em termos de estados e energia, diminuindo assim, este valor para 4 resultados diferentes. Estes foram comparados com o diagrama do respectivo átomo por ROHF pelo fato deste ser mais simples. Os diagramas construídos podem ser observados nas Figuras 16, 17, 18 e 19.

Figura 16 – Energias dos orbitais atômicos do nitrogênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de N_2 como singleto (direita).



Nesse primeiro diagrama, observa-se que o diagrama de energias para os orbitais atômicos casa extremamente bem com o diagrama de energias para os orbitais moleculares da molécula de N_2 como singleto¹⁹, que, como visto anteriormente, completa o que foi falado na seção sobre distância de ligação.

Já no segundo diagrama se apresenta bem mais desordenado e difícil de analisar, além de se mostrar difícil para atribuir quais orbitais são responsáveis por quais ligações. Mas o mais importante de tudo é observar que os níveis energéticos de um e de outro não casam, levando a crer

que a molécula de nitrogênio é realmente um singlete, conclusão totalmente plausível, já que esta não apresenta nenhum elétron desemparelhado.

Figura 17 – Energias dos orbitais atômicos do nitrogênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de N₂ como tripleto (direita).

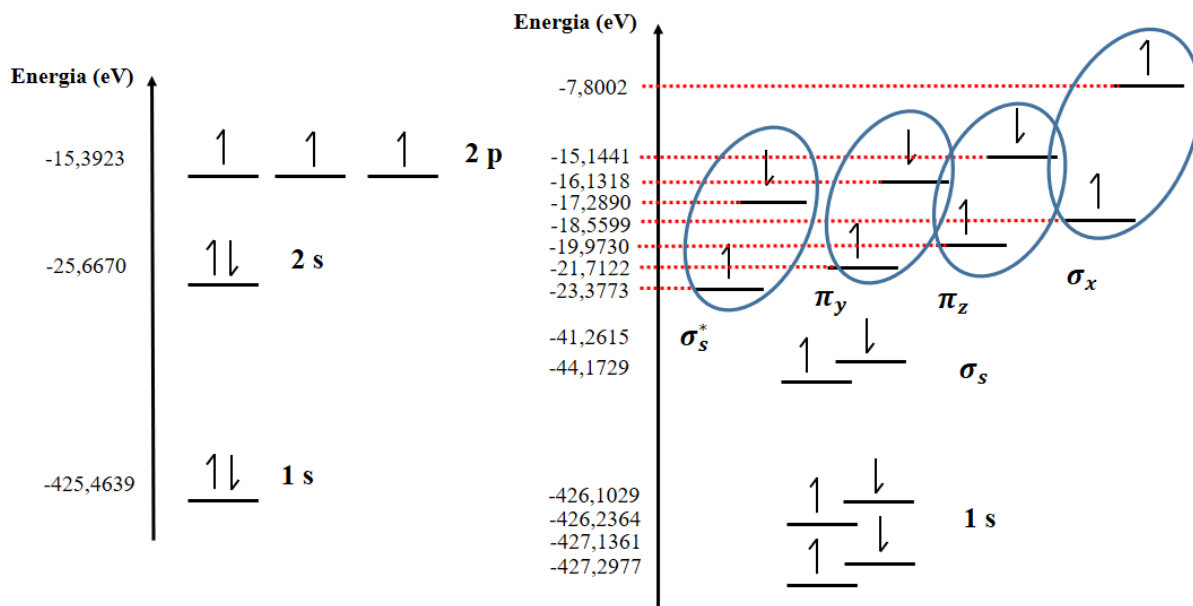


Figura 18 – Energias dos orbitais atômicos do oxigênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de O₂ como singlete (direita).

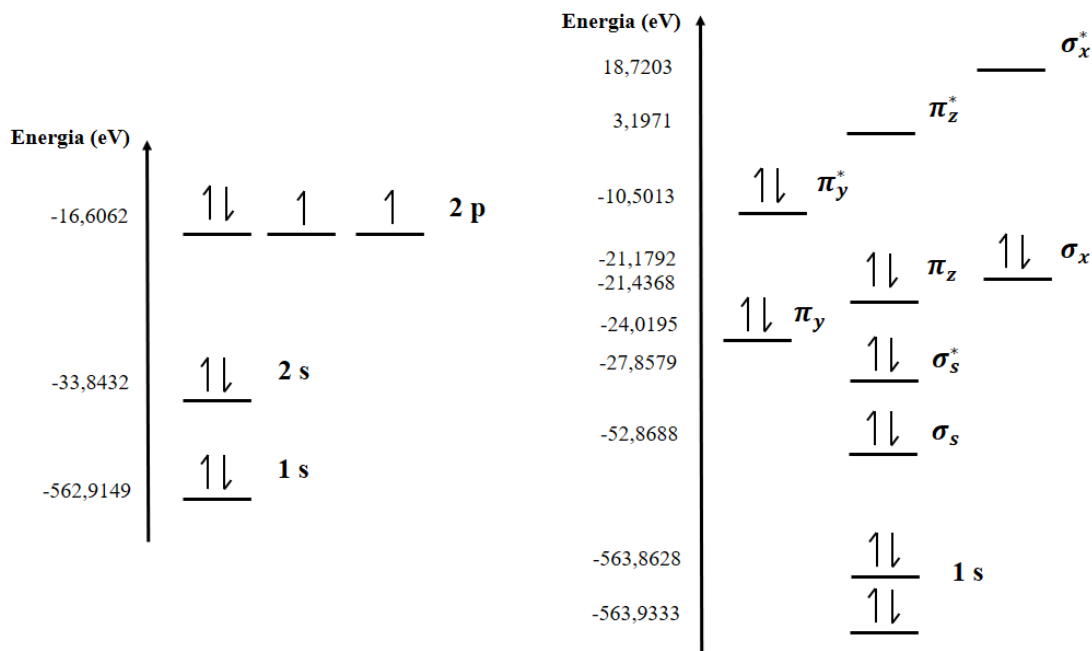
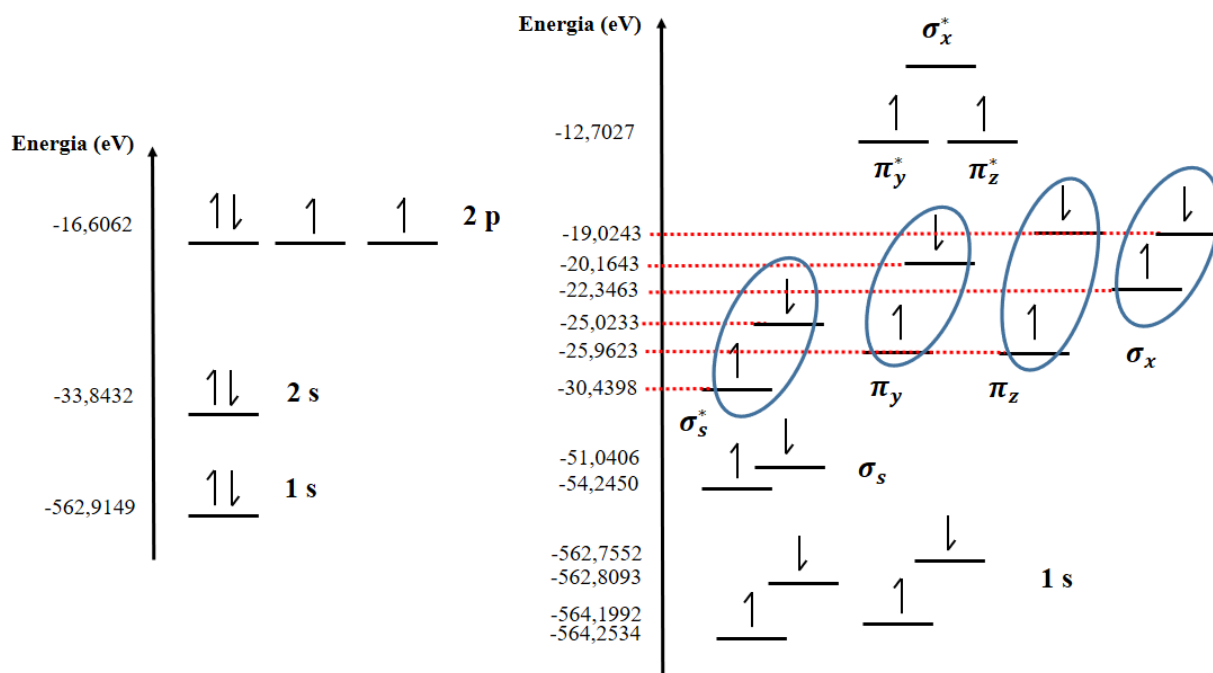


Figura 19 – Energias dos orbitais atômicos do oxigênio por ROHF (esquerda) e energias dos orbitais moleculares da molécula de O₂ como tripleto (direita).



Já para o caso do oxigênio, observa-se que o caso se inverte: para o singlete, embora o diagrama pareça simples e organizado, como mostra a Figura 18, acontece algo que é de certa forma estranha, já que aparecem 2 elétrons emparelhados no orbital π_y^* .

Enquanto isso, para a forma em tripleto, embora um pouco mais complicada de compreender à primeira vista, nota-se que aparecem 2 elétrons desemparelhados nos orbitais π_y^* e π_z^* , fato concordante com a evidência experimental de que o oxigênio é paramagnético, ou seja, é atraído pelos polos de um imã quando em estado líquido.

Desta maneira, pôde-se deduzir, a partir dos diagramas mostrados acima, que a multiplicidade de spin mais provável para a molécula de N₂ é aquela na qual ele se apresenta como singlete enquanto que para a molécula de O₂ é aquela na qual ele se apresenta num estado tripleto.

5. Conclusão

Através deste trabalho, pode-se concluir que os objetivos iniciais foram cumpridos, ou seja, foi possível:

1. Aprofundar e detalhar as aproximações envolvidas no modelo de Hartree-Fock de formas a se compreender as ideias e princípios envolvidos;
2. Determinar as energias de ionização e afinidade eletrônica dos elementos lítio, sódio e potássio comparar estes valores com os experimentais tabelados. Conclui-se também que a falta de correlação eletrônica que o método possui é muito importante para o que cálculo feito obtenha bons resultados ou não para essas duas propriedades. E por último, conclui-se que os erros aumentam conforme o número de elétrons aumenta justamente porque a correlação eletrônica se torna cada vez mais importante e o método não tem como contabilizar isso.
3. Determinar a distância de ligação das moléculas de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e comparar os valores obtidos com os valores experimentais, adquirindo-se valores cujos erros foram razoavelmente baixos; no caso da molécula de N_2 tripleto o erro foi maior, o que causou certa desconfiança ao fato desse regime ser realmente possível.
4. Realizar cálculos para determinar a energia do estado fundamental e dissociação da molécula de hidrogênio e comparar os valores obtidos com os valores experimentais. Pode-se mostrar também como um regime de cálculo pode ser melhor que o outro pelo fato de que cada um deles pode atuar de forma diferente para um mesmo problema.
5. Realizar cálculos para determinar como os elétrons são distribuídos no orbital molecular para as moléculas de oxigênio e nitrogênio, de formas que se pode dizer que a molécula N_2 é, muito provavelmente, singleto enquanto que o O_2 é tripleto, fato que complementou a discussão feita anteriormente na seção sobre determinar a distância de ligação dessas espécies.
6. Analisar o modelo de forma crítica através dos resultados gerados, a fim de mostrar quais aspectos são bem descritos e quais são mal descritos neste modelo item que sumariza bem a conclusão geral deste trabalho.

Referências

- 1 PIELA, L. **Ideas of quantum chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. 1086 p.
- 2 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: McGraw-Hill, 1989. 466 p.
- 3 DAVIDSON, M. W. Pioneers in optics: Richard Adolph Zsigmondy and Thomas Young. **Microscopy Today**, v. 18, n. 6, p. 50-52, 2010.
- 4 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Interferência. In: _____. **Fundamentos de física**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. Cap. 35, p. 76-110, v. 4. Óptica e física moderna.
- 5 FILGUEIRAS, C. A. L.; BRAGA, J. P.; LEMES, N. H. T. O centenário da molécula de Bohr. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1078-1082, 2013.
- 6 ATKINS, P. W. et al. Atomic structure. In: _____. **Shriver & Atkins' inorganic chemistry**. 5th ed. New York: Oxford University Press, 2010. Chap. 1, p. 1-33.
- 7 ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2012. 922 p.
- 8 CASTRO, M. A.; CANUTO, S. O método de Hartree-Fock. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria de Física, 2007. Cap. 1, p. 1-28.
- 9 CATTANI, M. Quantum statistics: the indistinguishability principle and the permutation group theory. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 3 p. 405-414, 2007.
- 10 CARUSO, F.; OGURI, V. A eterna busca do indivisível: do átomo filosófico aos quarks e léptons. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 324-334, 1997.
- 11 CALABRO, D. C.; LICHTENBERGER, D. L. Comments on Koopmans' theorem and electron relaxation with valence ionization. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 1732-1734, 1980.
- 12 FREITAS, L. C. G. Prêmio Nobel de química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 293-298, 1999.
- 13 Basis set (chemistry). In: WIKIPEDIA: the free encyclopedia. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Basis_set_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Basis_set_(chemistry))>. Acesso em: 15 nov. 2016.
- 14 ORCA: an *ab initio*, DFT and semiempirical SCF-MO package. Version 3.0. Mülheim. Disponível em: <<https://orcaforum.cec.mpg.de/OrcaManual.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2016.

15 DILL, J. D; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron. **Journal of Chemical Physics**. v. 62, p. 2921-2923, 1975.

16 FRANCL, M. M. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. **Journal of Chemical Physics**. v. 77, p. 3654-3665, 1982.

17 RASSOLOV, V. et al. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **Journal of Chemical Physics**. v. 109, p. 1223-1229, 1998.

18 LIDE, D. R. (Ed). **CRC handbook of chemistry and physics**: a ready-reference book of chemical and physical data. 89 th ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. 2686 p.

19 AYALA, J. D. **Teoria do orbital molecular**. Belo Horizonte, 2003. Disponível em: <<http://qui.ufmg.br/~ayala/matdidatico/tom.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2016.

ANEXO 1

Para propor seu modelo Niels Bohr cunhou 4 postulados que afirmam: 1) apenas são permitidos certos estados estacionários aos elétrons de formas que cada um destes estados possui energia fixa; 2) o elétron só pode liberar energia ao realizar transições entre os estados estacionários, sendo que a energia liberada é igual a diferença energética entre os dois; 3) quando o elétron está em um determinado estado, este descreve uma órbita circular em torno do núcleo; 4) os estados permitidos para o elétron são aqueles que possuem momento angular múltiplo de \hbar .

Com os postulados definidos, Niels Bohr pode deduzir a equação de seu modelo ao igualar a força centrípeta do elétron com a força coulômbica de atração do elétron com o núcleo. Matematicamente:

Força centrípeta:

$$F_{centripeta} = \frac{mv^2}{r}$$

Força coulômbica:

$$F_{coulombica} = \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Igualando as forças:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$v^2 = \frac{Z_A e^2}{4m\pi\epsilon_0 r} \dots (I)$$

Do postulado 4 tem-se que:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Onde $n = 1, 2, 3, \dots$ (número quântico principal).

Isolando v obtém-se:

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \dots (II)$$

Igualando-se I e II, extrai-se o valor de uma expressão para r :

$$\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2 Z_A}$$

Com essa expressão, vê-se a quantização do modelo em termos dos raios permitidos, que para o hidrogênio, que tem número atômico (Z) igual a 1, o valor do raio para a primeira órbita é 0,0529 nm, para a segunda é 0,2116 nm, para a terceira é 0,4761 nm, etc.

ANEXO 2

Para se deduzir a equação de Schrödinger são necessários alguns conceitos:

1) A hipótese de De Brogli:

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

2) A formulação genérica de uma função de onda:

$$f(x, t) = f(x \pm vt)$$

3) Saber que a função de onda obedece a equação diferencial abaixo quando se propaga:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

Uma vez claros estes princípios far-se-á uso de uma função de onda senoidal para se demonstrar como chegar na equação de Schrödinger.

Admitindo a função:

$$y(x, t) = y_m \text{sen}(kx \pm \omega t + \phi) \quad (\text{I})$$

Sabe-se que k tem relação com a periodicidade espacial e ω com a periodicidade temporal, sendo definidos como:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f$$

Ora, se a expressão (I) for derivada em função de k e em seguida em função de ω obter-se-ão, respectivamente, as expressões mostradas abaixo:

$$\frac{\partial}{\partial x} y(x, t) = ky_m \cos(kx \pm \omega t + \phi)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} y(x, t) = \omega y_m \cos(kx \pm \omega t + \phi)$$

É importante notar que essa forma de se escreverem derivadas muda o formato da função inicial, pois o que antes era seno transformou-se em cosseno.

Para driblar este problema pode-se fazer uso da notação exponencial, lembrando que:

$$e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$$

Dessa forma. A expressão (I) pode ser reescrita como:

$$y(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

Portanto as derivadas também podem ser reescritas, agora, de formas que o momento da função de onda e a energia da mesma são dados por um mesmo operador matemático:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} e^{i(kx - \omega t)} &= ik e^{i(kx - \omega t)} \Rightarrow \frac{\partial y}{\partial x} = i \frac{2\pi}{\lambda} y = 2\pi i \frac{p}{h} y \\ \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} &= p \Rightarrow p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} e^{i(kx - \omega t)} &= -i\omega e^{i(kx - \omega t)} \Rightarrow \frac{\partial y}{\partial t} = -i2\pi \nu y = -2\pi i \frac{E}{h} y \\ -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} &= E \Rightarrow E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned}$$

Por último pode-se ver que a energia total é dada pelo hamiltoniano, que atua sobre a função de onda como um operador, de formas que se obtém a equação de Schrödinger.

$$\begin{aligned} (K + U)\psi &= E\psi \\ \frac{p^2}{2m}\psi + U\psi &= E\psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + U\psi &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \end{aligned}$$