UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CÂMPUS DE BAURU

$H\text{-}H^+$ E $HE\text{-}H^+$ CONFINADOS VIA MÉTODO *HARTREE-FOCK*

ANDRÉ LUIZ FASSONE CANOVA

BAURU

2008

ANDRÉ LUIZ FASSONE CANOVA

$H\text{-}H^+$ E $HE\text{-}H^+$ CONFINADOS VIA MÉTODO *HARTREE-FOCK*

Monografia apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza

BAURU

2008

Divisão Técnica de Biblioteca e Documentação
Unesp – Campus de Bauru

Canova, André Luiz Fassone.
H-H^+ e HE-H^+ confinados via método Hartree-Fock / André Luiz Fassone Canova. Bauru, 2008.
63 f.

Orientador: Aguinaldo Robinson de Souza

Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008

1. Hartree-Fock. 2. Átomos confinados. 3. Efeitos de blindagem. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Brichi Cintra – CRB 5046

ANDRÉ LUIZ FASSONE CANOVA

$H\text{-}H^+$ E $HE\text{-}H^+$ CONFINADOS VIA MÉTODO *HARTREE-FOCK*

Monografia apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza – Orientador

Faculdade de Ciências – UNESP

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Instituto de Química – UNICAMP

Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda

Faculdade de Ciências – UNESP

Bauru, 19 de dezembro de 2008.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANDRÉ LUIZ FASSONE CANOVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de dezembro do ano de 2008, às 16:00 horas, no(a) Sala 01 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciencias de Bauru, Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON do(a) Departamento de Físico Química - Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANDRÉ LUIZ FASSONE CANOVA, intitulado "ESTUDO DE ÁTOMOS CONFINADOS VIA MÉTODO DE HARTREE-FOCK". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA

Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON

Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA

Dedico esse trabalho ao empenho dos meus pais, Nadir e Wolney, em me tornarem mais do que eu mesmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o engenho da natureza e do homem sem o qual nada seria possível.

O apoio e incentivo dado por minha amada esposa nesta longa jornada, obrigado!

Aos meus tios, Deo e Ada, pela ajuda durante a minha graduação.

Aos meus primos, Délio e Klenia, pela acolhida em Viçosa-MG.

Aos demais tios, primos e familiares por todo o apoio recebido.

Agradeço ao Prof. Dr. Aguinaldo e Marley, orientador e esposa, pela oportunidade, incentivo e dedicação. Pelas gostosas e frutíferas conversas, agradeço.

Agradeço aos ilustres membros da banca examinadora, por seus conselhos, correções e sugestões.

A todos os meus professores pelos ensinamentos.

Ao Grupo de Modelagem e Simulação Molecular pela generosa acolhida.

À Secretaria de Estado de Educação pelo apoio financeiro.

À equipe responsável pela Bolsa Mestrado, especialmente para Manoela e Mércia.

Aos colegas de trabalho pela paciência e apoio, especialmente para Cecília.

Aos funcionários do POSMAT pela presteza em seu atendimento.

Aos amigos e colegas do POSMAT.

A todos que, apesar de não terem sido citados, foram igualmente importantes para a finalização desse.

“O pecado original é limitar o Ser, não o faça.”

Richard Bach

CANOVA, A.L.F. **H-H+ E HE-H+ CONFINADOS VIA MÉTODO HARTREE-FOCK.** Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, p.64, 2008.

RESUMO

Esse trabalho tem por objetivo estudar moléculas confinadas via método de Hartree-Fock, de modo a determinar a energia de ligação e do raio de ligação.

Estudamos as moléculas de $H\text{-}H^+$ e $He\text{-}H^+$ incluindo os efeitos de blindagem através da modificação da energia de repulsão nuclear. Essa modificação ocorreu pela introdução do "fator de blindagem" que, ao ser sucessivamente modificado, permitiu um estudo comparativo do comportamento da energia de ligação e do raio de ligação.

A relevância desse trabalho para a área de Ciências e Tecnologia de Materiais deve-se ao fato de que a compreensão e o desenvolvimento de materiais e técnicas dependem não somente das espécies químicas, mas também das ligações químicas, pois ambas determinam as características e as propriedades do material.

Palavras-chave: Hartree-Fock, átomos confinados, efeitos de blindagem.

CANOVA, A.L.F. **H-H+ E HE-H+ CONFINADOS VIA MÉTODO HARTREE-FOCK.** Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, p.64, 2008.

ABSTRACT

The main objective of this work was to study the chemical and physical properties, as the bond distance and energy, of confined atoms via Hartree-Fock method. We studied the H-H+ e He-H+ molecules introducing the screening effects via modification of the nuclear repulsion energy between atoms allowing thus to understanding the effects in the bond length and energy.

The relevance of this work is of prime importance in material science due to many technological applications as molecules confined to surfaces, in liquid helium, neutral plasma and catalysis. All this applications has a common background of knowledge: the influence of the material physical and chemical properties with the distance and energy between the atoms in the chemical composition of the material.

Keywords: Hartree-Fock, confined atoms, screening potential.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **.....10**

1.1. MÉTODO DE HARTREE-FOCK 10
1.1.1. Um Breve Histórico 10
1.1.2. Formalismo Matemático 11
1.1.3. As equações de Hartree-Fock 15
1.1.4. As equações de Roothaan 16
1.2. SISTEMAS CONFINADOS 16
1.2.1. Potencial de Yukawa 18
1.3. OBJETIVO DO TRABALHO 18

2. METODOLOGIA **.....20**

2.1. HARDWARE 20
2.2. SOFTWARE 20
2.3. OBTENÇÃO DOS DADOS 21
2.4. ANÁLISE DOS DADOS 21

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO **.....23**

3.1. MOLÉCULA $H\text{-}H^+$ 23
3.1.1. Energia de ligação em função do Fator de Blindagem 23
3.1.2. Energia de ligação em função do Conjunto de Bases 28
3.2. MOLÉCULA $He\text{-}H^+$ 32
3.2.1. Energia de ligação em função do Fator de Blindagem 32
3.2.2. Energia de ligação em função do Conjunto de Bases 37

4. CONCLUSÕES **.....42**

4.1. MOLÉCULA $H\text{-}H^+$ 42
4.2. MOLÉCULA $He\text{-}H^+$ 42
4.3. CONCLUSÕES GERAIS 43

5. TRABALHOS FUTUROS **.....44**

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **.....45**

APÊNDICE A – O MODELO TEÓRICO E O CÓDIGO COMPUTACIONAL **.....47**

APÊNDICE B – VIOLAÇÃO DO PRINCÍPIO DA ANTI-SIMETRIA **.....49**

APÊNDICE C – DETERMINANTE DE SLATER **.....50**

APÊNDICE D – FORMALIZAÇÃO DO PRINCÍPIO VARIACIONAL **.....51**

APÊNDICE E – CÓDIGO FORTRAN DO PROGRAMA HF_STONG **.....52**

APÊNDICE F – FUNÇÕES DE BASE DO TIPO STONG **.....61**

APÊNDICE G – POLINÔMIOS DE AJUSTE **.....62**

1. INTRODUÇÃO

1.1. Método de Hartree-Fock

1.1.1. Um Breve Histórico

O método de *Hartree-Fock* permite determinar, para um estado estacionário, a função de onda aproximada e menor nível energético de átomos e moléculas. Destaca-se que esse método utiliza apenas princípios físicos fundamentais, ou seja, não se utiliza de nenhum dado experimental, e por esse motivo é chamado de um método *AB INITIO*.

Após a formulação da Mecânica Quântica, por Schrödinger em 1926, Hartree baseou-se nos métodos semi-empíricos existentes para desenvolver um método por ele denominado de *Self Consistent Field (SCF)*, que pressupõe a interação dos elétrons com os núcleos e com o campo médio criado pelos demais elétrons.

Entretanto, de forma independente, os pesquisadores Vladimir Fock e John Slater observaram que esse método não respeitava o princípio da anti-simetria da função de onda levando-os a propor uma reformulação, conhecida por *Determinante de Slater*. Após isso, o método passou a ser conhecido por método de *Hartree-Fock.*

As simplificações desse método são sucintamente descritas abaixo:

- **Resolução da equação de Schrödinger independente do tempo** – permite a determinação da função de onda e do menor nível de energia para um sistema estacionário;
- **Ausência de efeitos relativísticos** – O operador *momentum* é totalmente não relativístico, pois os efeitos relativísticos são

significativos apenas para os elementos químicos de elevada massa atômica;

- **Aproximação de Born-Oppenheimer** – Considera que o núcleo é mais pesado e lento que os elétrons, adotando o seguinte procedimento: **a)** a energia cinética do núcleo é negligenciada, e a função de onda do sistema é computada considerando-se o termo cinético em coordenadas eletrônicas; **b)** a energia potencial é reintroduzida como uma constante em coordenadas nucleares, que são assumidas como fixas;
- **Campo eletrônico médio** – A interação de um elétron com os demais é substituída pela interação desse elétron com o campo médio gerado pelos demais elétrons;
- **Solução Variacional** – Partindo de uma combinação linear de um número finito de funções de bases pode=se garantir a determinação da menor energia possível do sistema.

1.1.2. Formalismo Matemático

Os métodos *AB INITIO* possuem origem na solução da equação desenvolvida por Schrödinger[1]:

$$\hat{H}\,\Psi = E\Psi\,, \qquad (1)$$

onde (Ψ) representa a função de onda total de um sistema de M átomos, N elétrons e ($\hat{H}$) é o operador *Hamiltoniano* desse sistema. A resolução dessa

equação não é trivial na totalidade dos casos, embora, normalmente, tenhamos condições de determinar exatamente o *Hamiltoniano* ($\hat{H}$) do sistema, todavia, não se pode dizer o mesmo com relação à função de onda (Ψ).

Assim, precisa-se determinar o *Hamiltoniano* e a função de onda para resolver a equação 1 e obter o valor da energia total (E) do sistema.

Desse modo, determina-se primeiramente ($\hat{H}$) usando a aproximação de Born-Oppenheimer[2], pois os núcleos atômicos são muito mais pesados que os elétrons e serão considerados fixos.

Nessa situação podemos escrever o *Hamiltoniano* da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuc}\,, \tag{2}$$

Sendo que o *Hamiltoniano* “eletrônico” é dado por:

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}, \tag{3}$$

onde estão apresentados os termos cinéticos; de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron, respectivamente. E o *Hamiltoniano* “nuclear” representa a constante de repulsão nuclear:

$$\hat{H}_{nuc} = +\sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\,. \tag{4}$$

Portanto, temos um problema da ordem de NxM partículas interagentes, que será simplificado em N problemas de uma partícula que interage com o campo médio, gerado pelas $N-1$ partículas restantes. Desse modo, podemos utilizar o *Hamiltoniano* de um elétron não interagente, que é bem estabelecido:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + V_i\,, \tag{5}$$

sendo V_i o potencial médio sobre o elétron i gerado pelos outros $N-1$ elétrons, mas esse algoritmo despreza a correlação eletrônica[3] e ocasiona erros. Isso ocorre, pois são descritos apenas os *Hamiltonianos* com spins paralelos conduzindo-nos para um, e somente um, *Determinante de Slater* e consequentemente a energia eletrônica será superior ao valor fornecido pela resolução exata da *Equação de Schrödinger*.

Ao somarmos todos os *Hamiltonianos* individuais dos N elétrons obteremos o Hamiltoniano "eletrônico" total do sistema:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{H}_{1,2,\ldots,N} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i \,, \tag{6}$$

Para se obter o *Hamiltoniano* total substitui-se o *Hamiltoniano* "nuclear" (equação 4), e o Hamiltoniano "eletrônico" (equação 6) na equação 2:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \,. \tag{7}$$

Apesar de termos obtido uma expressão satisfatória para o *Hamiltoniano* total do sistema algumas observações tornam-se necessárias:

- A repulsão entre os elétrons foi computada duplamente, isso ocorre devido ao fato de que a repulsão eletrônica é calculada entre um dado elétron i e o campo gerado pelos demais elétrons que interagem entre si. Assim, quando a repulsão for calculada para o $i+1$ o campo será gerado pelos demais, inclusive pelo elétron i, ocasionando a duplicidade de cálculo da repulsão entre o elétron i e o $i+1$.
- Ao optarmos pela soma dos *Hamiltonianos* individuais supomos que os elétrons não estão correlacionados, embora para o *Hamiltoniano* adotado a correlação esteja presente.

Agora que já obtemos a expressão do *Hamiltoniano* total, passaremos a determinar a expressão da função de onda do sistema.

A função de onda do sistema é dada pelo produtório das funções de ondas individuais, ou seja:

$$\Psi = \Psi_{1,2,...,N} = \prod_{i=1}^{N} \chi_i \ . \tag{8}$$

Com finalidade de simplificação podemos adotar as funções de onda individuais (χ_i), também chamadas de “orbitais moleculares”, de modo que sejam ortonormais, ou seja, que satisfaçam a seguinte relação:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^{\,*} \chi_j \, dr = \delta_{ij} \,, \tag{9}$$

sendo (δ_{ij}) chamada de função *Delta de Kroenecker*.

Desse modo, o desenvolvimento original da Teoria de Hartree está completo e apresenta resultados consistentes quando comparados aos dados experimentais.

Porém, as críticas desenvolvidas por Slater e Fock forçaram a reformulação do modelo matemático subjacente, pois ele violaria um dos princípios fundamentais da Mecânica Quântica – *O Princípio da Anti-Simetria*[*], Esse, afirma que duas partículas idênticas não podem ocupar o mesmo estado quântico ao mesmo tempo ou de modo mais rigoroso: as funções de onda de dois elétrons devem ser anti-simétricas.

A solução adotada é conhecida por *Determinante de Slater*[†]:

[*] Consultar o **Apêndice B** para verificar uma ilustração da violação do Princípio da Anti-Simetria, na Teoria de Hartree.

[†] Consultar o **Apêndice C** para verificar uma ilustração da validade do Princípio da Anti-simetria, conforme proposto por Slater e Fock.

$$\Psi_{1,2,\ldots,N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (10)$$

sendo que $\left(\sqrt{N!}\right)^{-1/2}$ é um fator de normalização necessário pois os orbitais moleculares são ortonormais.

Para aplicarmos o Princípio Variacional[3] e determinar a menor[*] energia total (E) do sistema, é necessário substituir tanto o *Hamiltoniano* total (expressão 7) quanto à função de onda total (expressão 10) na equação de Schrödinger (equação 1). (XX)

1.1.3. As equações de Hartree-Fock

Essas equações[5] são obtidas pela minimização da energia total (E) do sistema e irão determinar o menor resultado possível. São, na verdade, um sistema de equações de autovalores com a forma:

$$f_{(i)}\chi_{(x_i)} = \varepsilon\chi_{(x_i)}, \quad (11)$$

Onde ($f_{(i)}$) representa o operador de um elétron conhecido por *Operador de Fock*:

$$f_{(i)} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + v_i^{HF}, \quad (12)$$

sendo que v_i^{HF} é chamado de *Potencial de Hartree-Fock*.

[*] Consultar o **Apêndice D** para uma formalização do Princípio Variacional.

1.1.4. As equações de Roothaan

O Método de *Hartree-Fock* apresenta resultados qualitativamente bons quando aplicado na determinação das propriedades atômicas e moleculares, porém é pouco apropriado para sistemas moleculares. Nesses casos costuma-se utilizar o Método de *Roothaan*[5].

A fundamentação desse método baseia-se no modo de se obter as funções que representam os orbitais moleculares. Assim, ao invés de se criar as combinações lineares dos orbitais moleculares utilizam-se as combinações lineares, dos orbitais atômicos, fornecidas pelas equações de *Hartree-Fock*.

$$FC = SC\varepsilon\,, \tag{13}$$

onde C é chamada de matriz de expansão de coeficientes:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix}, \tag{14}$$

e ε é a matriz das energias orbitais:

$$C = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{pmatrix}. \tag{15}$$

1.2. Sistemas Confinados

Um sistema quântico é dito confinado quando os efeitos do ambiente influenciam o seu comportamento. Para fins de análise pode-se incluir tais efeitos através da modificação do *Hamiltoniano* ou da função de onda do referido sistema.

Os primeiros estudos de sistemas quânticos confinados foram feitos por Fock[5] em 1928 sobre o confinamento por campos magnéticos uniformes e Schrödinger[7] discutiu um modelo com resolução analítica, de um átomo de hidrogênio confinado em um potencial do tipo cotangente.

A influência do plasma[8,9], campos magnéticos externos[10] e superfícies são freqüentemente simulados usando-se potenciais efetivos, chamados de potenciais de confinamento. Sommerfeld e Welker[11] realizaram um estudo sobre o átomo de hidrogênio confinado em uma cavidade esférica impenetrável, também conhecida por átomos comprimidos.

Esse campo de pesquisa teve grande estímulo nos anos 60 mediante o desenvolvimento de teorias de sistemas com muitos elétrons em vários tipos de confinamento, como por exemplo, o trabalho de Kestner[12] sobre o mecanismo de correlação eletrônica. Uma excelente revisão foi apresentada em 1996 por Jakólski[13] abrangendo estudos nesta área, apresentando os diferentes campos de aplicação e os métodos teóricos e as técnicas para a descrição de vários sistemas confinados. Revisões mais recentes podem ser encontradas nos trabalhos de Bednarek[14], Connerade[15] e Bielinska-Waz[16]. Podemos citar também, do ponto de vista educacional, o estudo da partícula na caixa como um dos primeiros exemplos de sistemas confinados[17].

Vários autores vêm estudando a influência dos potenciais de confinamento nas propriedades de átomos e moléculas[13,15,16,18-20]. Alguns sistemas mais exóticos, como *quantum-dots* e *quarks* confinados em *núcleons* também podem ser modelados de uma maneira similar[21].

A escolha do potencial de confinamento é determinada pela especificidade do sistema quântico a ser modelado por esse potencial. Em sistemas

que são modelados por um potencial coulombiano, os potenciais de confinamento são descritos por potenciais coulombianos com blindagem ou potenciais do tipo Yukawa[22].

O efeito do confinamento espacial é entendido como tendo a mesma origem dos efeitos causados por campos elétricos externos em uma cavidade. No entanto, do ponto de vista computacional, é conveniente tratá-los separadamente. O confinamento espacial pode ser modelado pela introdução de barreiras de potencial nas fronteiras da região de confinamento.

1.2.1. Potencial de Yukawa

O potencial de Yukawa[23] é do tipo coulombiano com efeitos de blindagem, com forma geral:

$$V(r) = -g^2 \frac{e^{-mr}}{r} \tag{16}$$

onde (m) é a massa de uma partícula em um campo escalar extremamente forte, tal como um *píon*. Observa-se que se a massa da partícula for nula teremos um potencial puramente coulombiano.

1.3. Objetivo do Trabalho

O principal objetivo desse trabalho consiste em tomar contato com a metodologia de *Hartree-Fock*, tanto em sua concepção teórica quanto em sua implementação computacional.

Um objetivo, não menos importante, que deve ser citado, é a aplicabilidade desta teoria na área de Simulação Computacional em Ciência e Tecnologia de Materiais, pois as características e as propriedades que um material apresenta devem-se, sobretudo, a espécie atômica e às ligações químicas que o constitui. Um exemplo clássico é o carbono, que pode ser encontrado na forma de grafite, diamante ou fulerenos[24].

Nesse trabalho estudamos o efeito do confinamento das moléculas $H\text{-}H^+$ e $He\text{-}H^+$, enfocando a energia e o raio de ligação.

2. METODOLOGIA

Para desenvolver esse projeto utilizamos um computador doméstico padrão e os programas gratuitos que “rodassem” no sistema operacional Linux.

2.1. Hardware

Características principais do computador utilizado:

- Processador AMD Athlon64 DualCore a 4200 MHz;
- Memória RAM de 4 Gb e 667 MHz;
- Disco rígido SATA de 320 Gb e 7200 RPM.

2.2. Software

Características principais dos programas utilizados:

- Sistema operacional Linux 64 bits, Mandriva[25] 2008 SPRING;
- Ferramentas de compilação[26] (C, Fortran e etc..) GNU versão 4.2.3;
- Programa de análise[27] GNUPLOT versão 4.2.2;
- Código[5] em Fortran modificado para cálculo da superfície de energia potencial via método de HF[*] utilizando Funções de Base[†] do tipo STO-nG, com n=2, 3, 6.

[*] Consultar **Apêndice E** para ver o código Fortran modificado utilizado nesse trabalho para o cálculo das energias de *Hartree-Fock*.
[†] Consultar **Apêndice F** para uma explicação sobre Funções de Base do tipo STO-nG.

2.3. Obtenção dos Dados

Executamos o programa HF_STOnG com o objetivo de que a superfície de energia de ligação fosse gerada para as interações atômicas entre as moléculas estudadas ($H\text{-}H^+$ e $He\text{-}H^+$), de modo que a distância nuclear inicial fosse de 0,1 u.a e a final 10,0 u.a. com incrementos de 0,001 u.a. entre um ponto amostral e o subsequente.

A metodologia descrita acima permitiu que a superfície de energia de ligação tivesse uma boa resolução, pois para cada superfície foram calculados cerca de 10.000 pontos amostrais.

Repetiu-se o procedimento alterando o valor do fator de blindagem desde 0,00 (sem blindagem) até 1,00 (blindagem total) com intervalos de 0,25.

2.4. Análise dos Dados

Os dados obtidos foram trabalhados no GNUPLOT de modo a formar o gráfico da superfície de energia de ligação em função do raio de ligação (ExR) e, a partir desta, encontrar os polinômios que a interpolassem. Os polinômios[*] encontrados foram de 4ª ou 5ª ordem, todos com excelentes fatores de correlação, normalmente superior a 99%.

Para uma mesma molécula analisamos os pontos de menor energia de ligação, e do seu respectivo raio de ligação, agrupados dos seguintes modos:

- *Conjunto de base:* Para uma dada base variamos os fatores de blindagem, assim, comparamos cinco pontos de mínimos no

[*] Consultar **Apêndice G** para verificar os Polinômios de ajuste da superfície de energia de ligação.

gráfico (ExR). De modo mais explicito, para cada base, comparamos os pontos de mínimos de energia para os fatores de blindagem 0,00, 0,25, 0,50, 075, 1,00.

- *Fator de blindagem*: Para um mesmo fator de blindagem variamos a base utilizada, então, comparamos três pontos de mínimos no gráfico (ExR). Ou seja, para o fator de blindagem 0,00 comparamos os pontos de mínimos de energia obtidos com a base STO2G, STO3G e STO6G e assim sucessivamente até o fator de blindagem 1,00.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo apresentamos os gráficos obtidos para as moléculas de $H\text{-}H^+$ e $He\text{-}H^+$, faremos um destaque dar região do poço de energia de ligação para demonstrar em detalhes o valor da energia e do raio de ligação.

3.1. Molécula $H\text{-}H^+$

3.1.1. Energia de ligação em função do Fator de Blindagem

Apresentamos abaixo as superfícies de energia de ligação obtidas para os diferentes conjuntos de bases e um mesmo fator de blindagem:

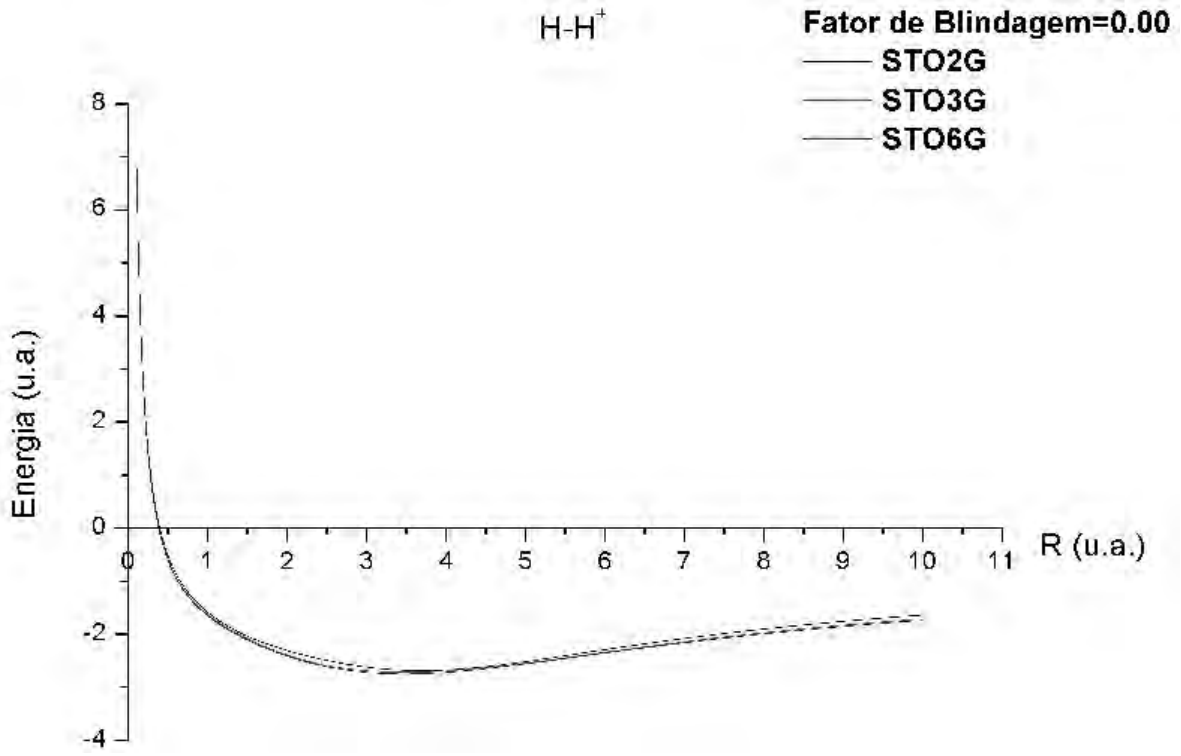


Gráfico 1 – Superfície de Energia de Ligação do $H\text{-}H^+$ com Fator de Blindagem=0.00

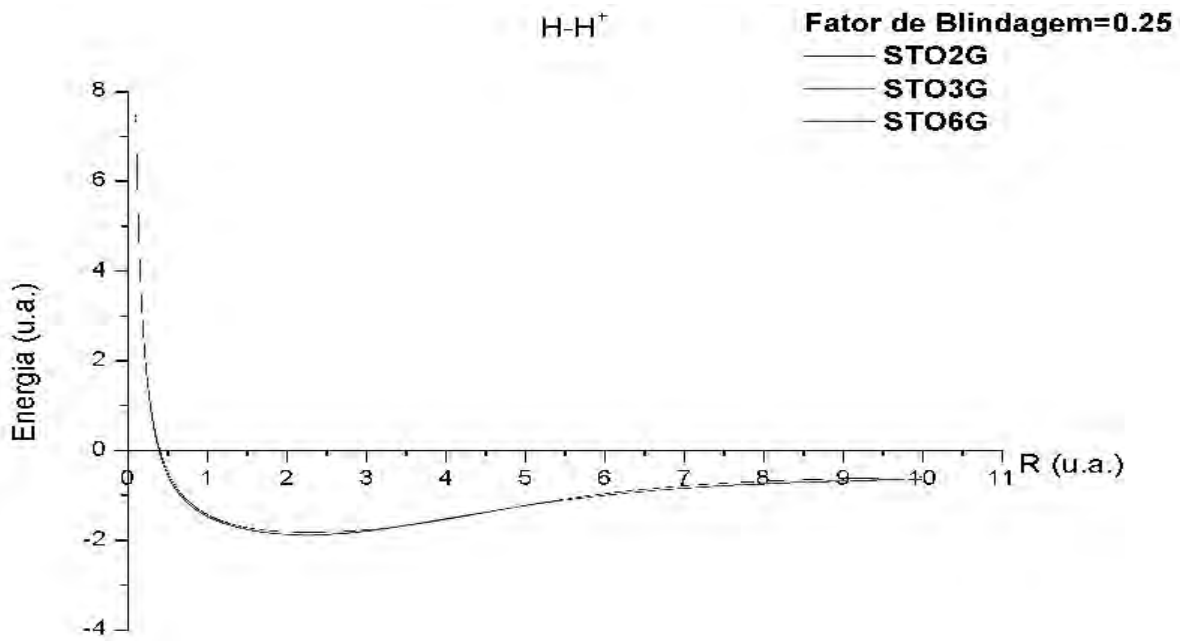


Gráfico 2 – Superfície de Energia de Ligação do $H\text{-}H^+$ com Fator de Blindagem=0.25

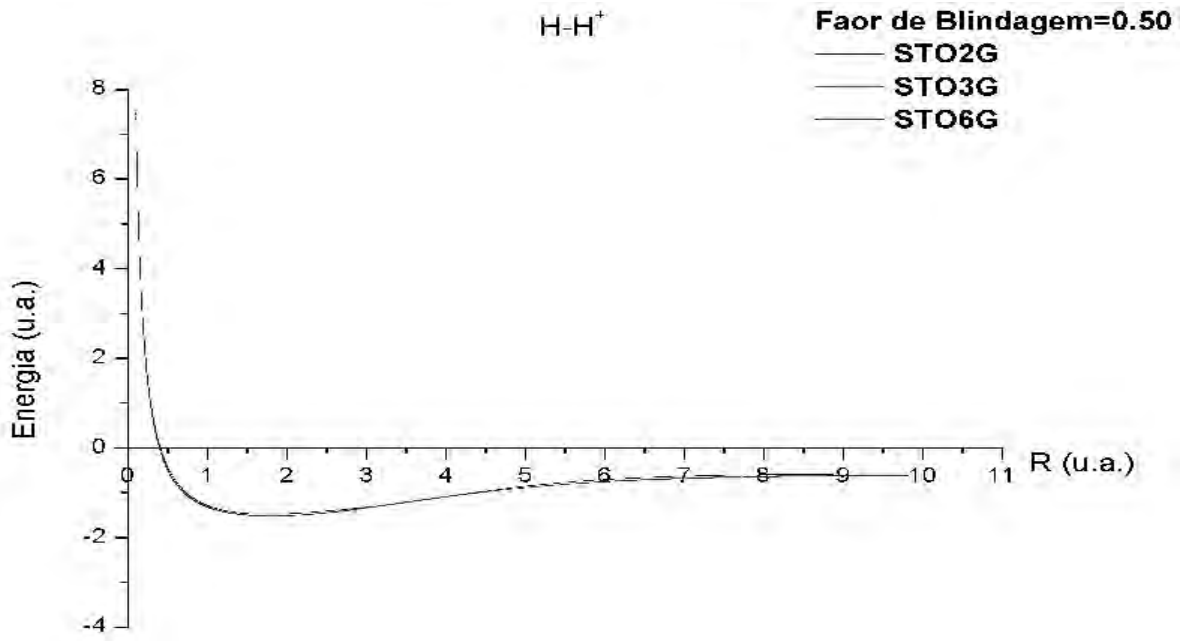


Gráfico 3 – Superfície de Energia de Ligação do $H\text{-}H^+$ com Fator de Blindagem=0.50

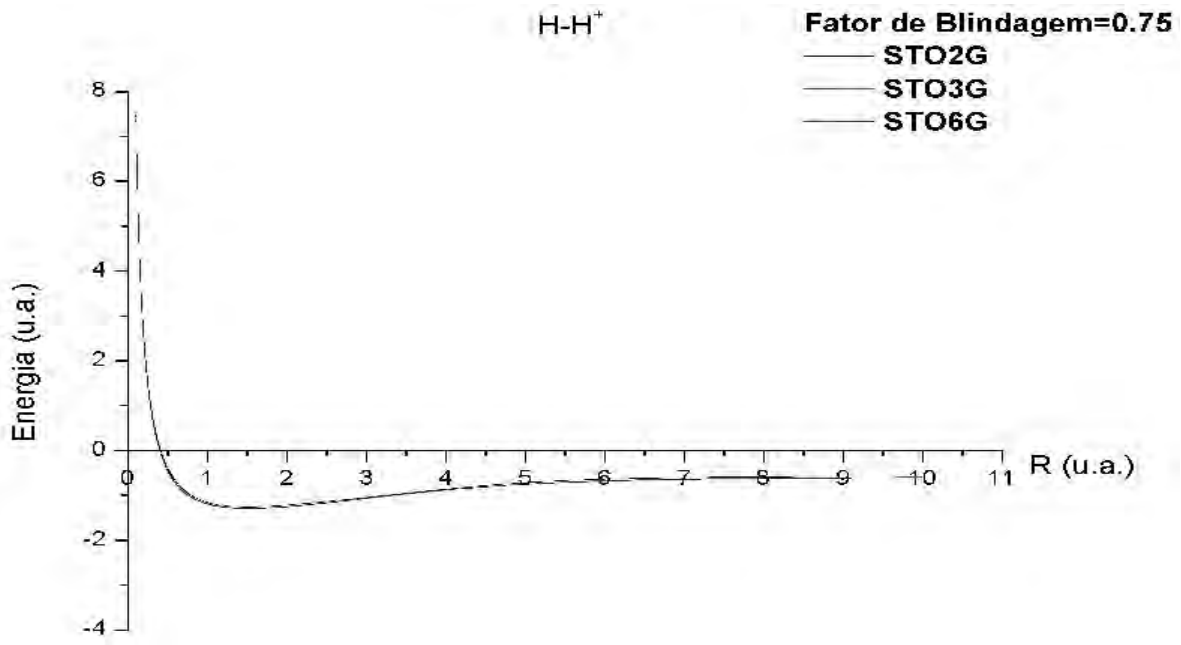


Gráfico 4 – Superfície de Energia de Ligação do $H\text{-}H^+$ com Fator de Blindagem=0.75

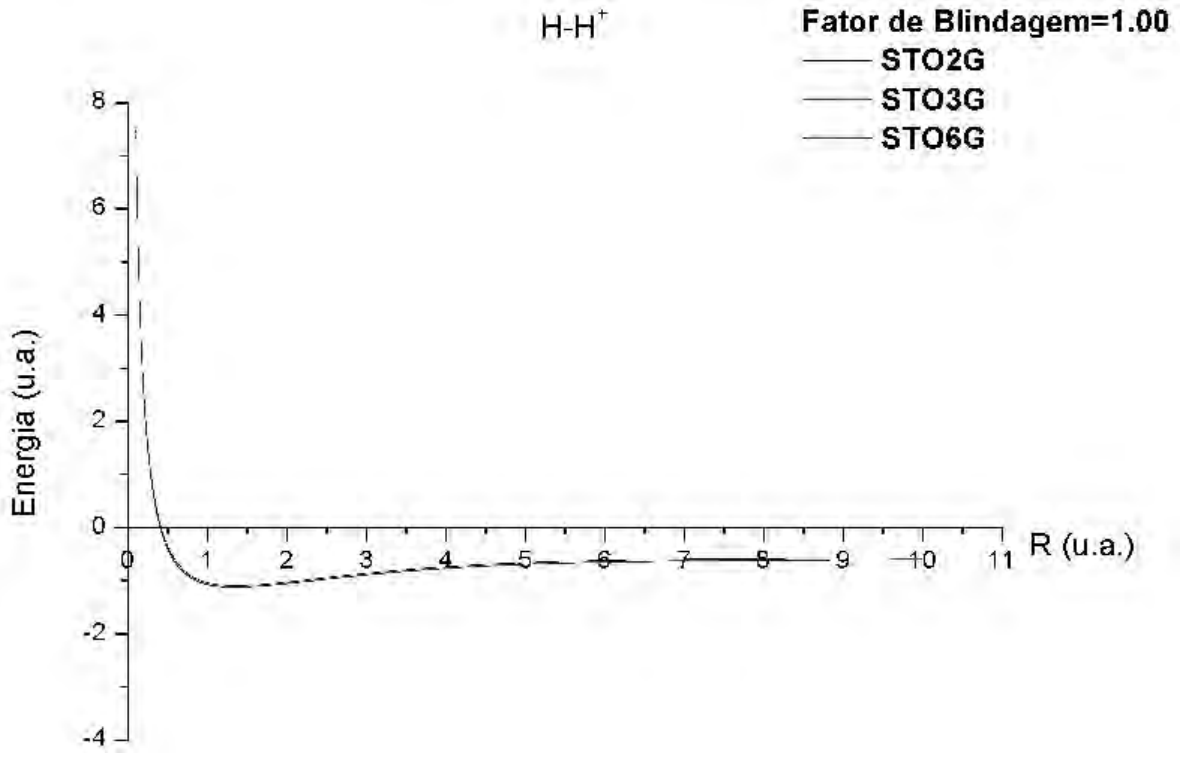


Gráfico 5 – Superfície de Energia de Ligação do $H\text{-}H^+$ com Fator de Blindagem=1.00

Destas curvas destacamos a região vizinha ao ponto de equilíbrio:

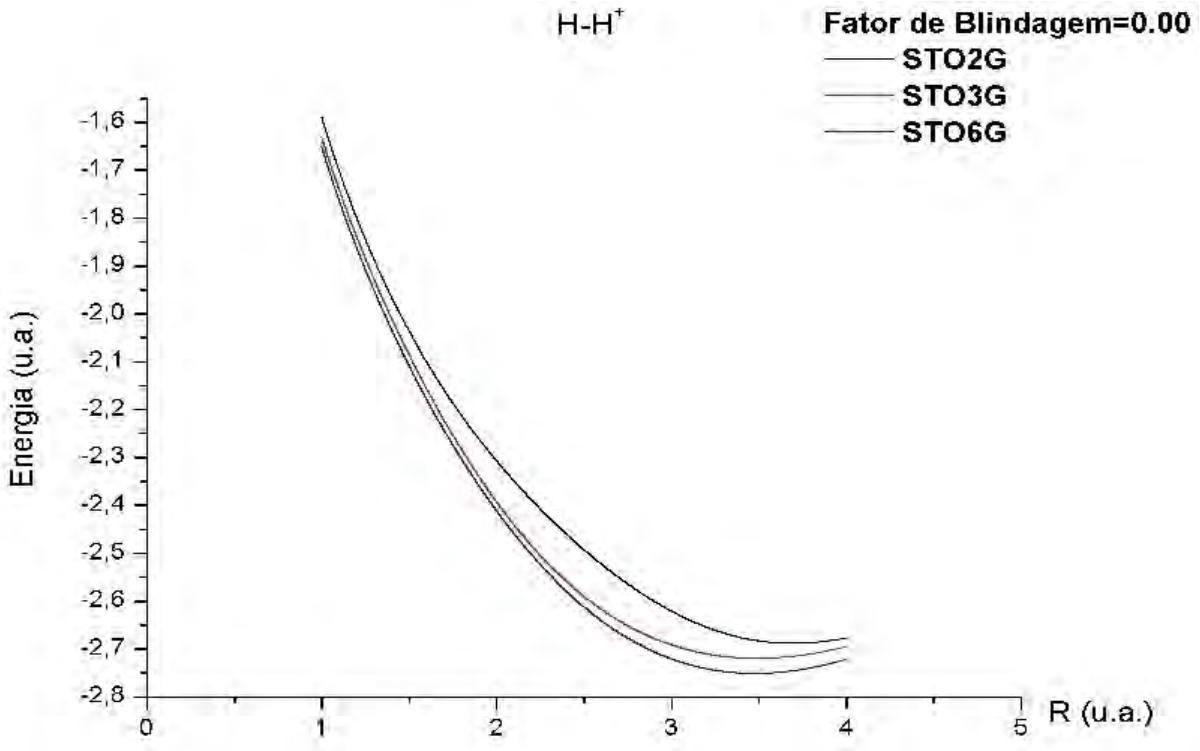


Gráfico 6 – Poço de Energia de Ligação do H-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.00

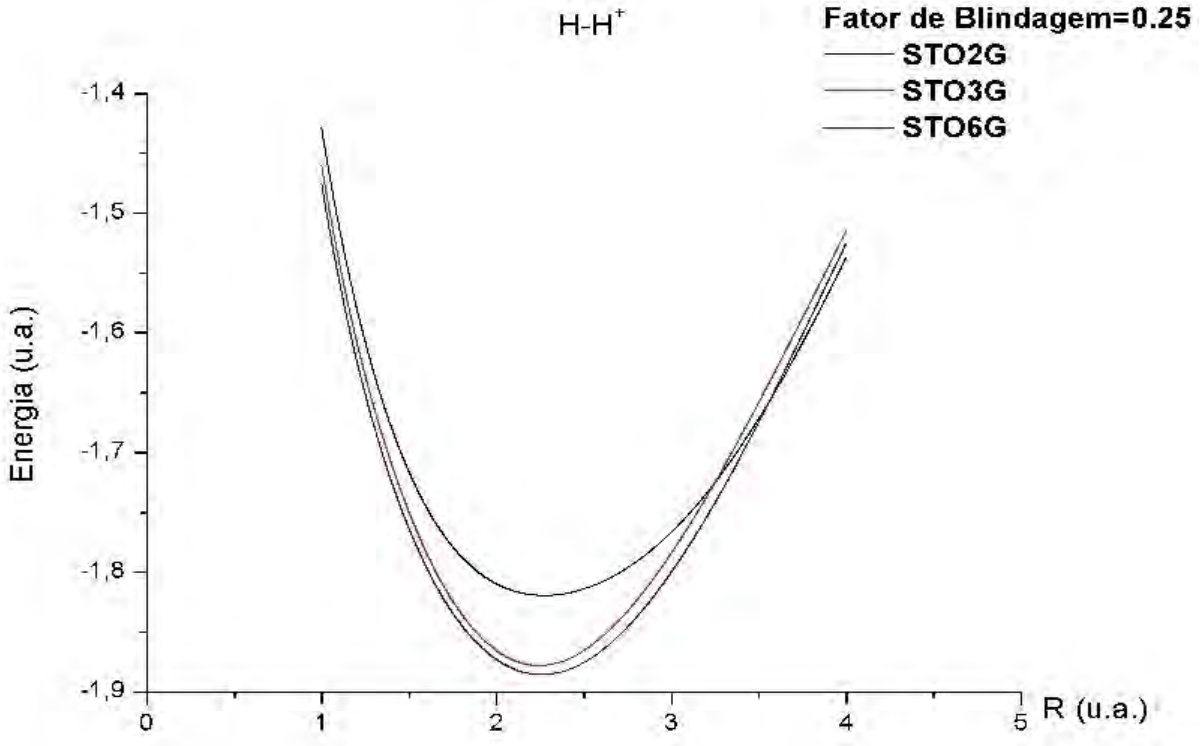


Gráfico 7 – Poço de Energia de Ligação do H-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.25

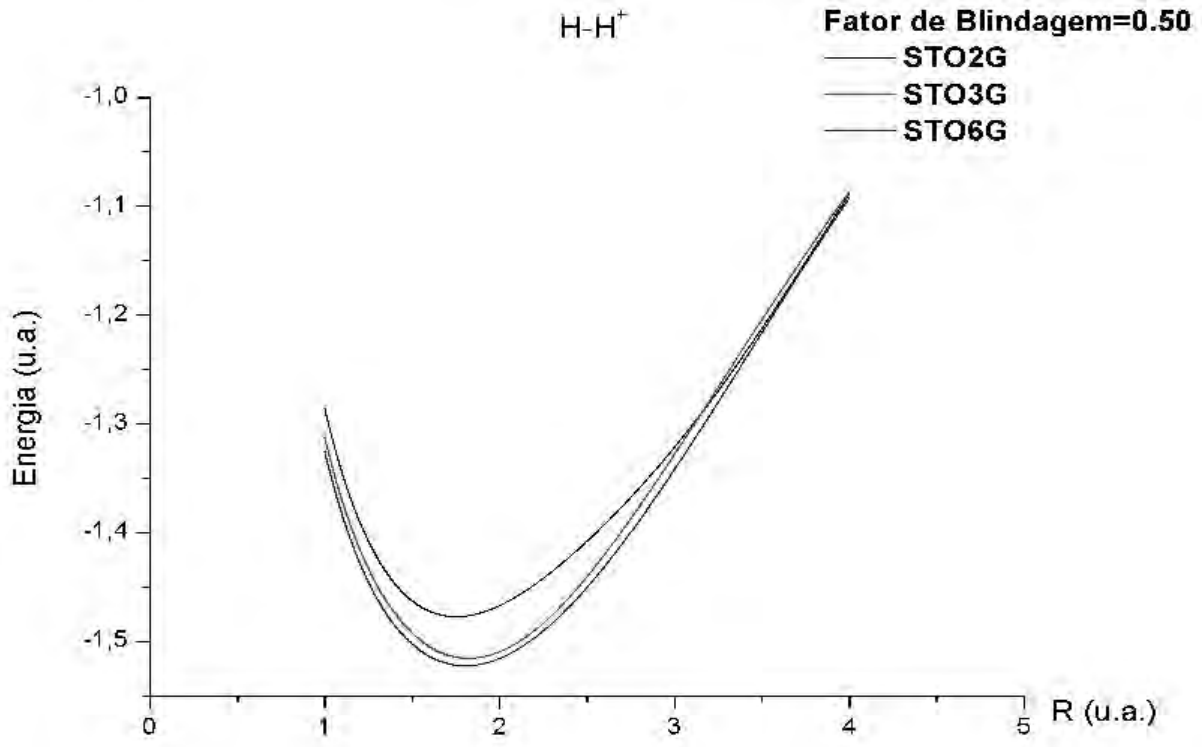


Gráfico 8 – Poço de Energia de Ligação do H-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.50

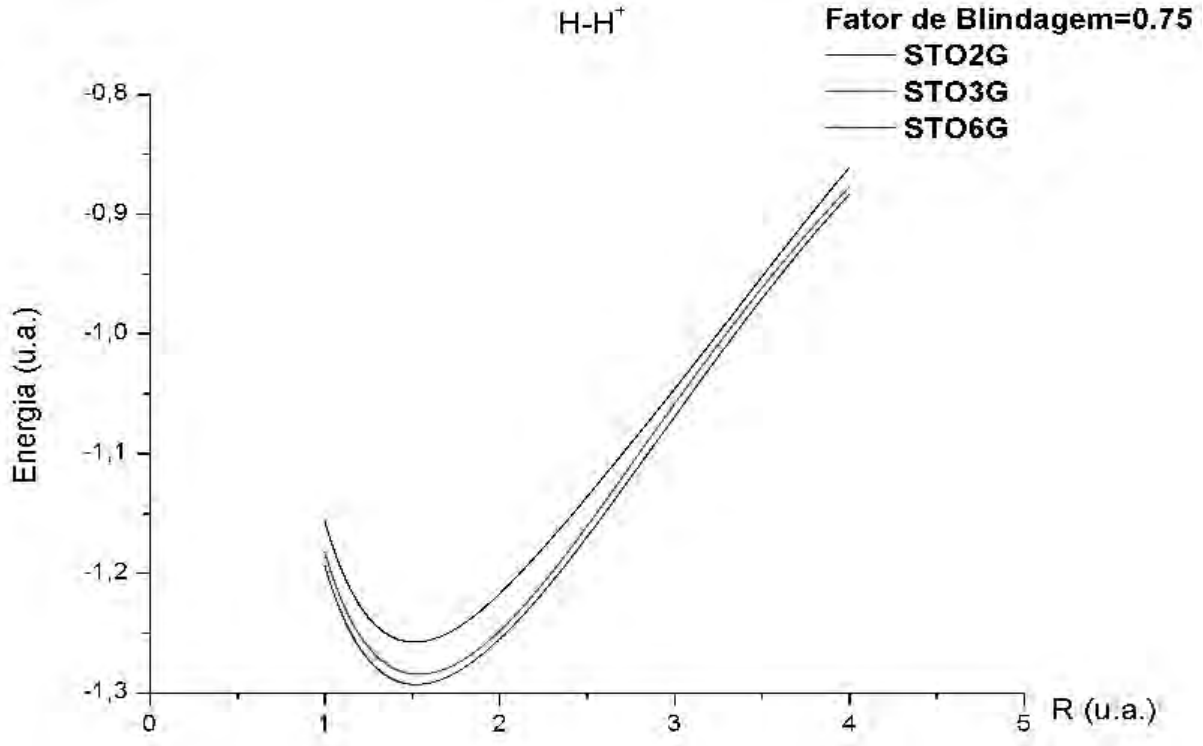


Gráfico 9 – Poço de Energia de Ligação do H-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.75

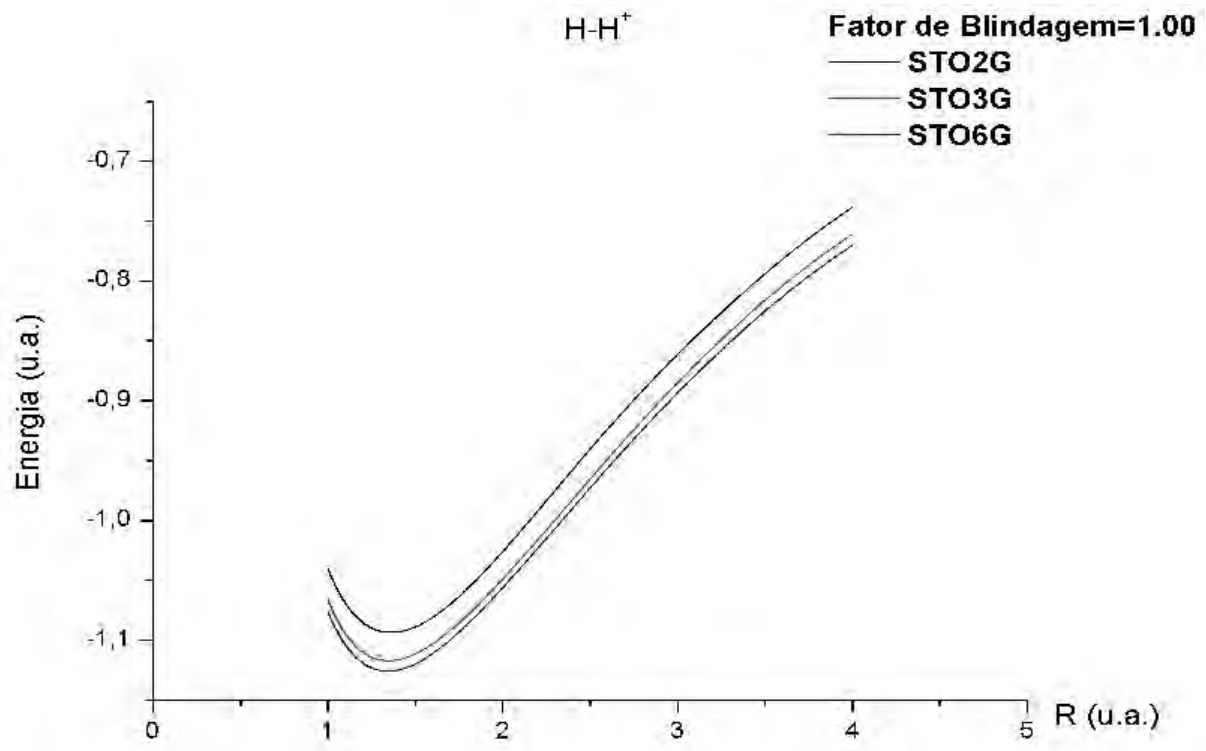


Gráfico 10 – Poço de Energia de Ligação do H-H$^+$ com Fator de Blindagem=1.00

Ressaltamos que a precisão desses gráficos é de excelente qualidade, pois foram obtidos diretamente dos dados originados pela execução do programa com um baixo intervalo do incremento.

3.1.2. Energia de ligação em função do Conjunto de Bases

Do mesmo conjunto de dados elaboramos gráficos das superfícies de energia de ligação nos quais, para um mesmo conjunto de base, os diferentes fatores de blindagem são apresentados:

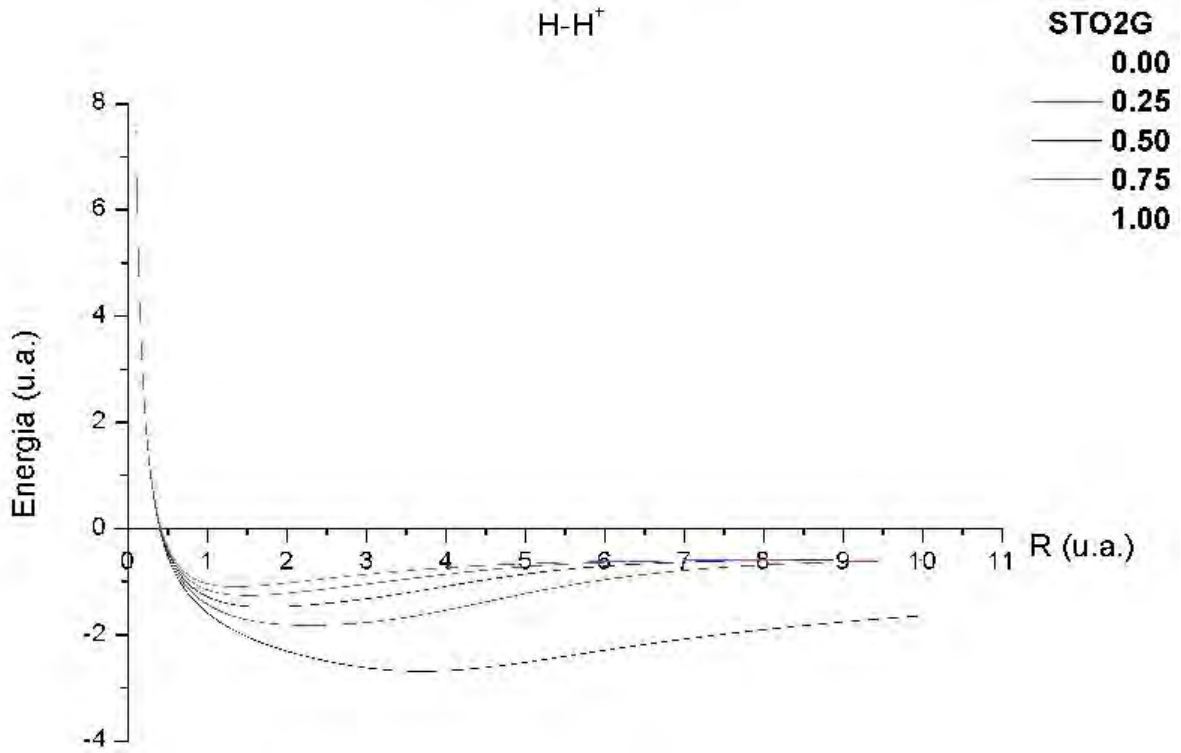


Gráfico 11 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO2G

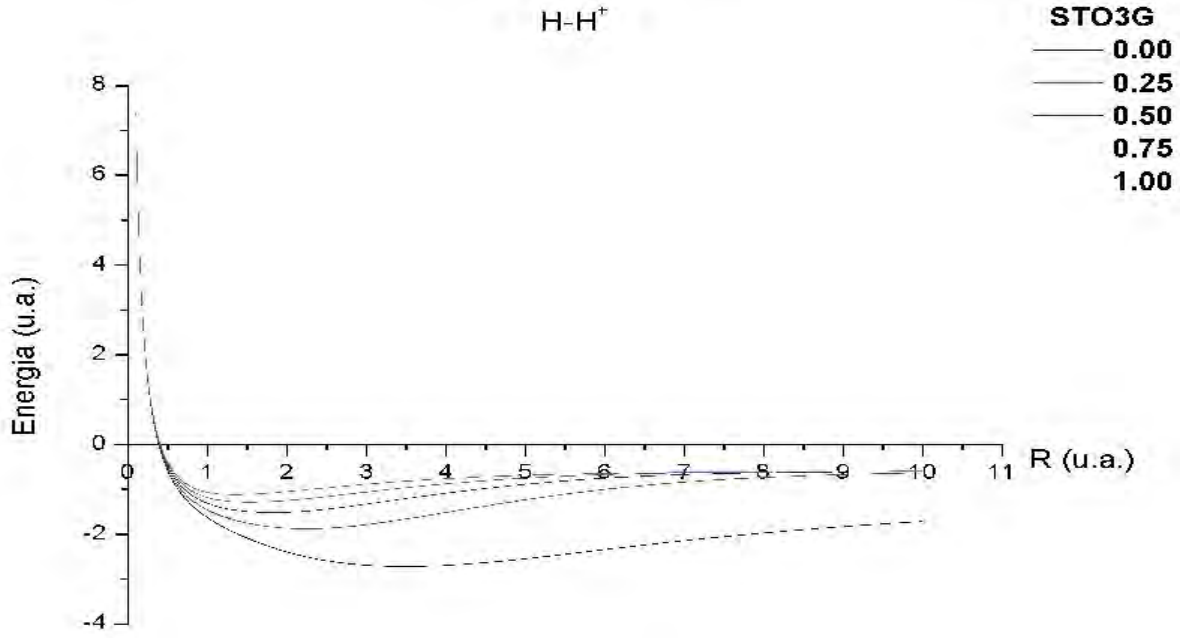


Gráfico 12 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO3G

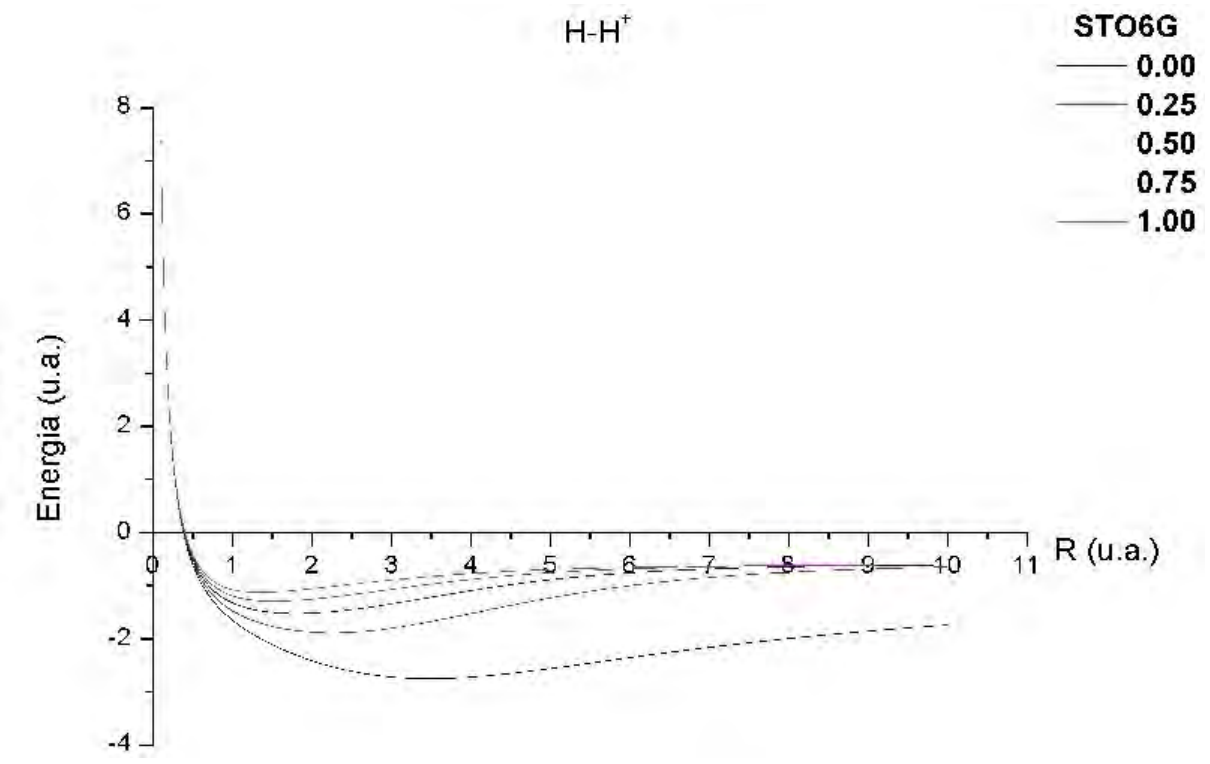


Gráfico 13 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO6G

E para os gráficos dos poços de energia de ligação, teremos:

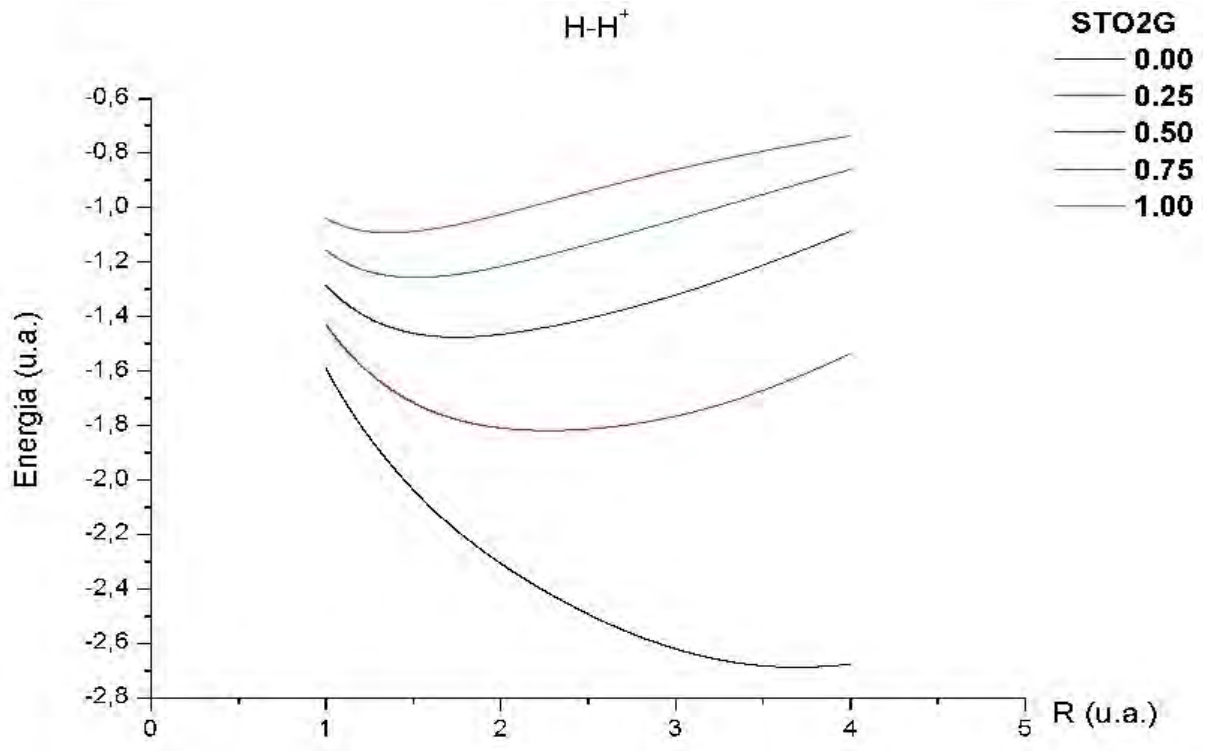


Gráfico 14 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO2G

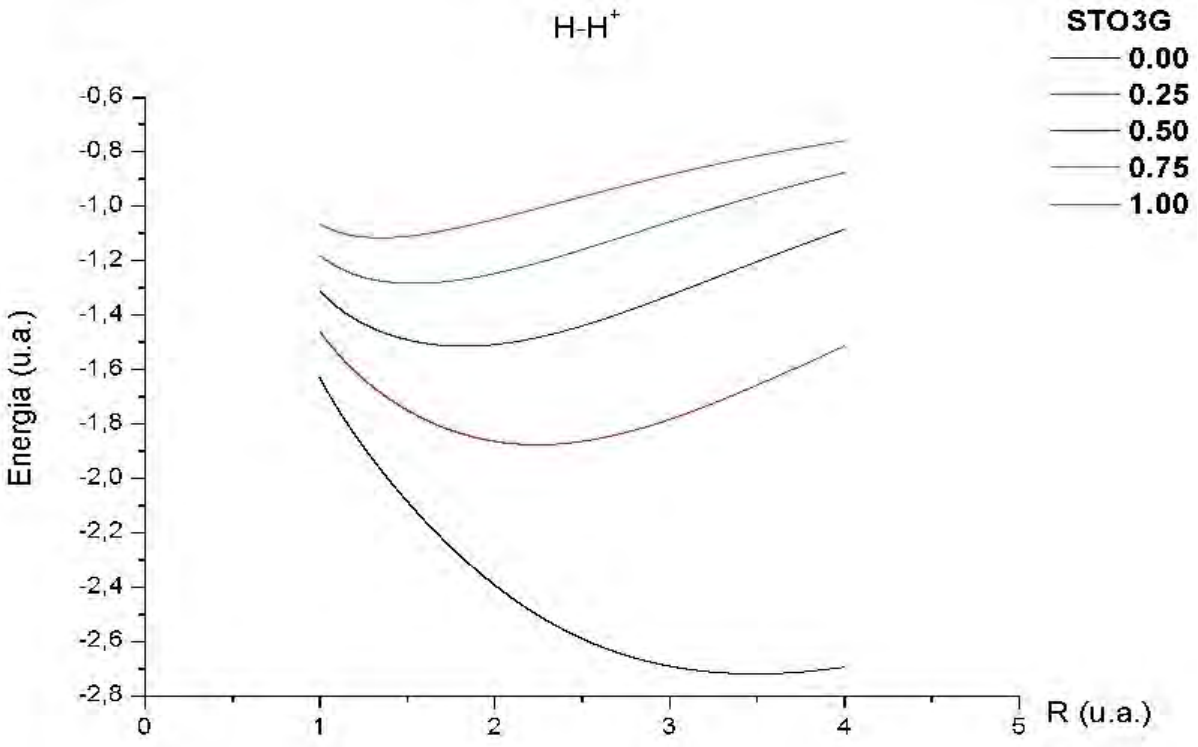


Gráfico 15 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO3G

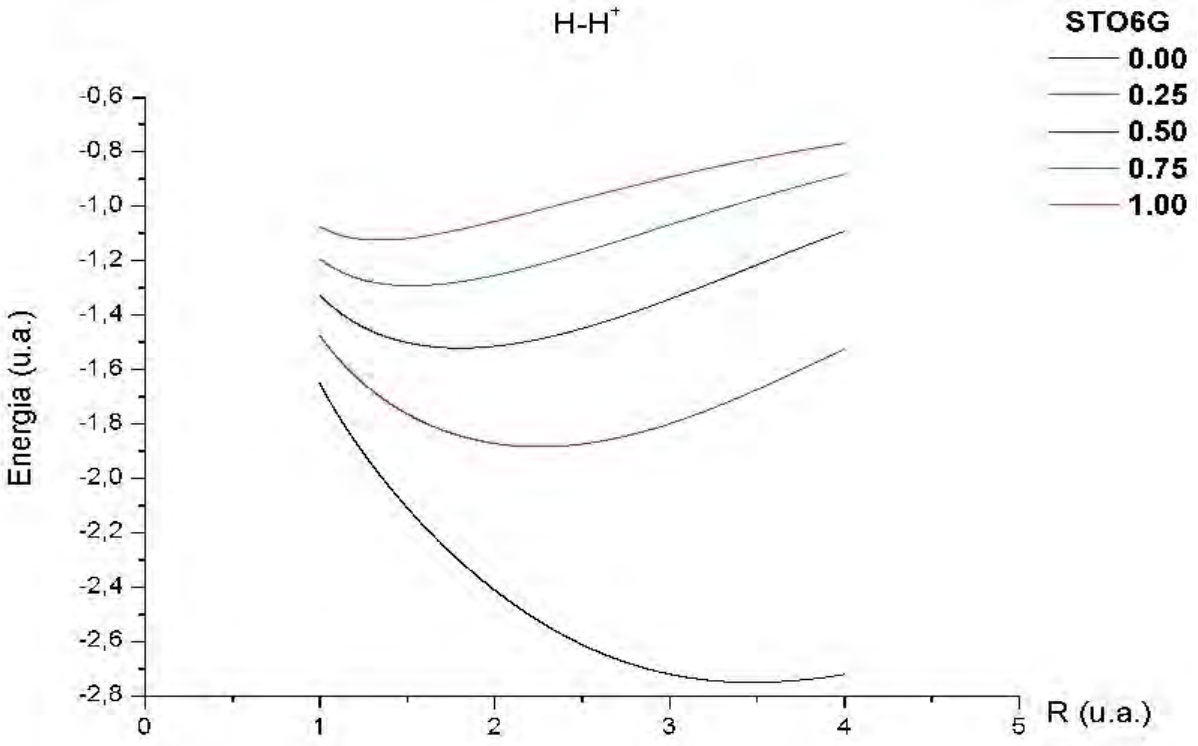


Gráfico 16 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO3G

3.2. Molécula He-H$^+$

3.2.1. Energia de ligação em função do Fator de Blindagem

A seguir apresentamos os dados obtidos para a molécula He-H$^+$ organizada de acordo com o fator de blindagem:

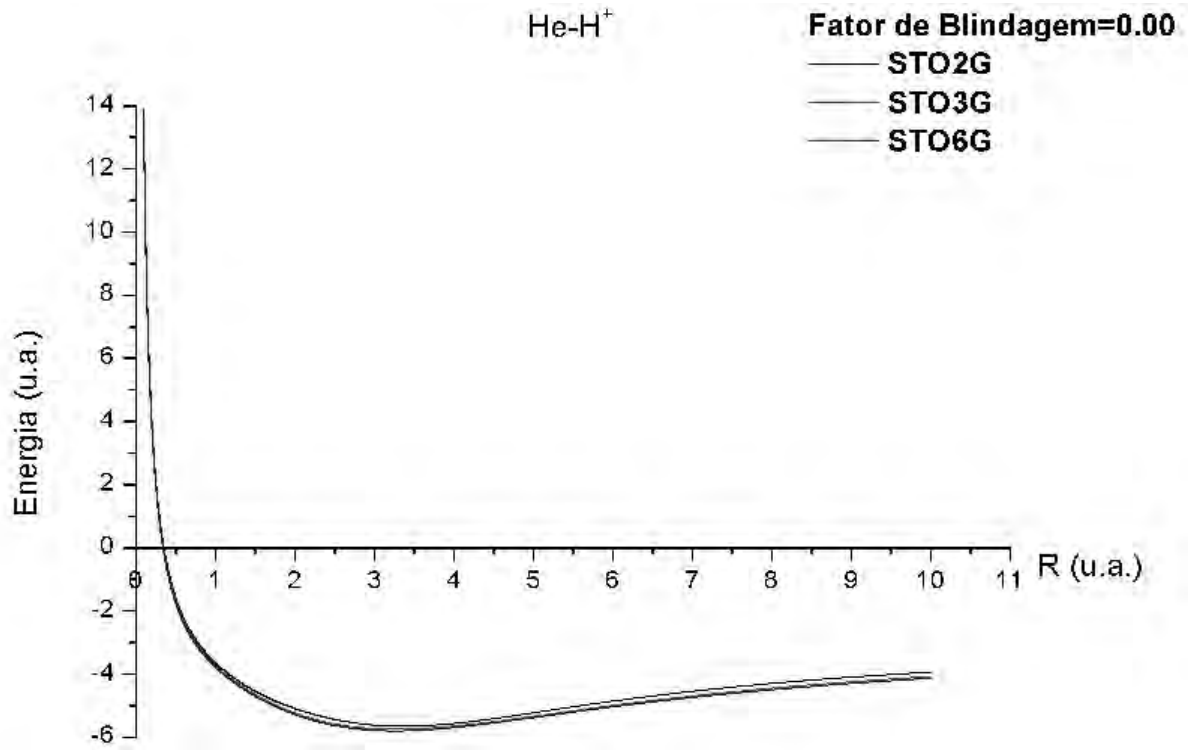


Gráfico 17 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.00

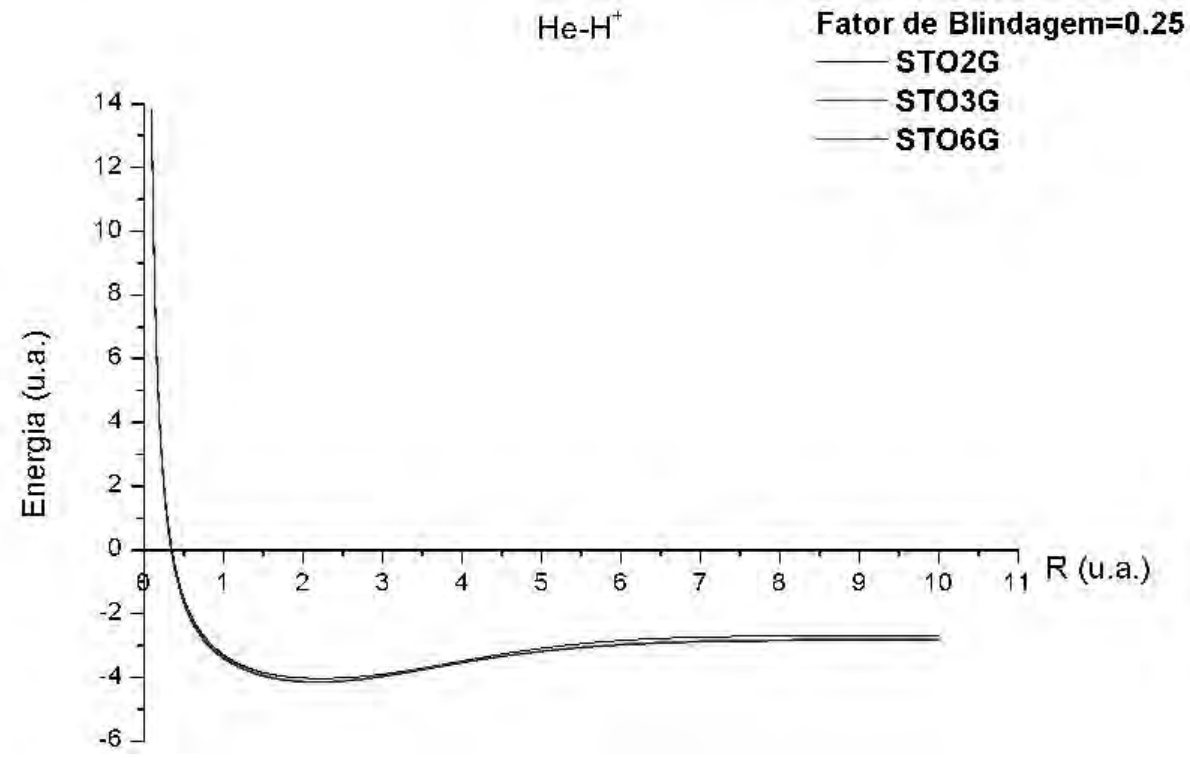


Gráfico 18 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.25

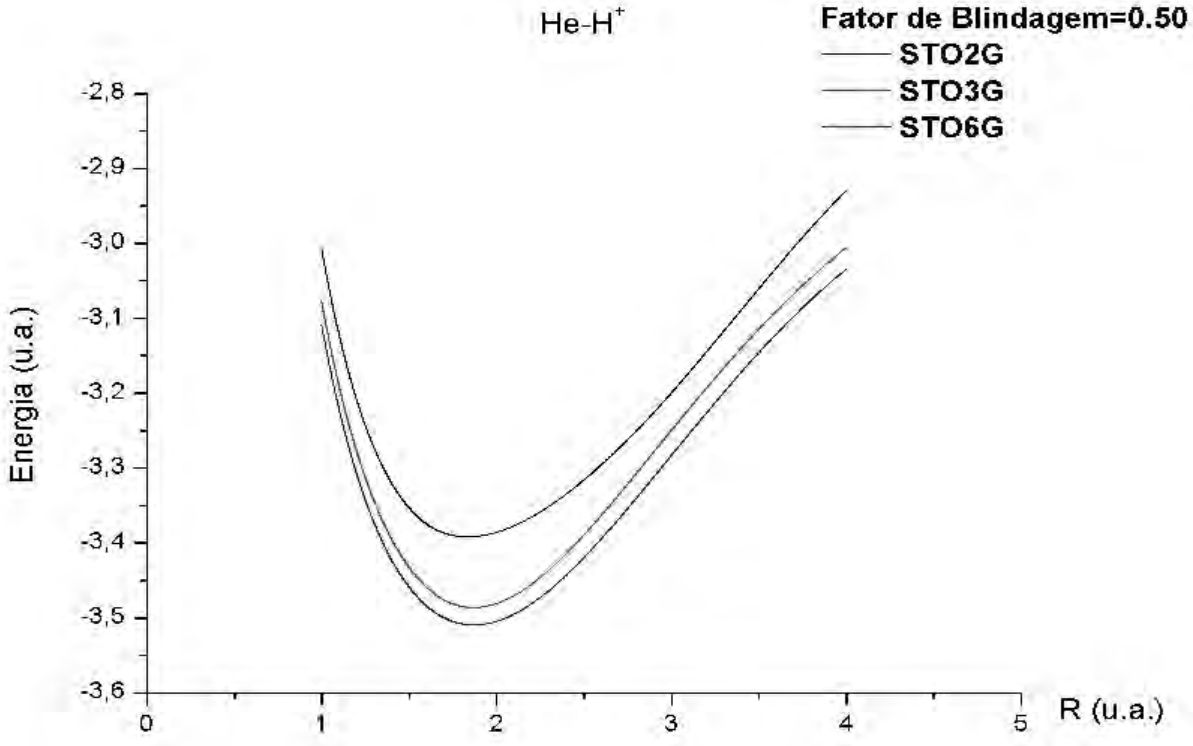


Gráfico 19 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.50

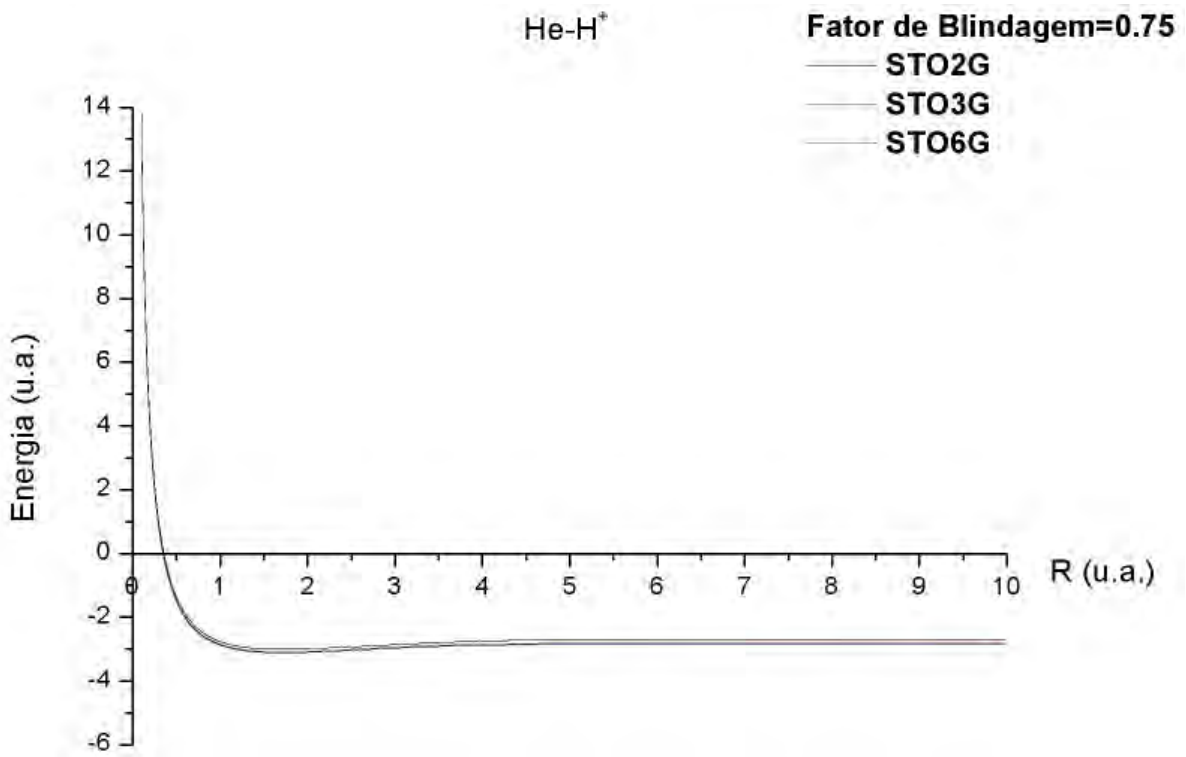


Gráfico 20 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.75

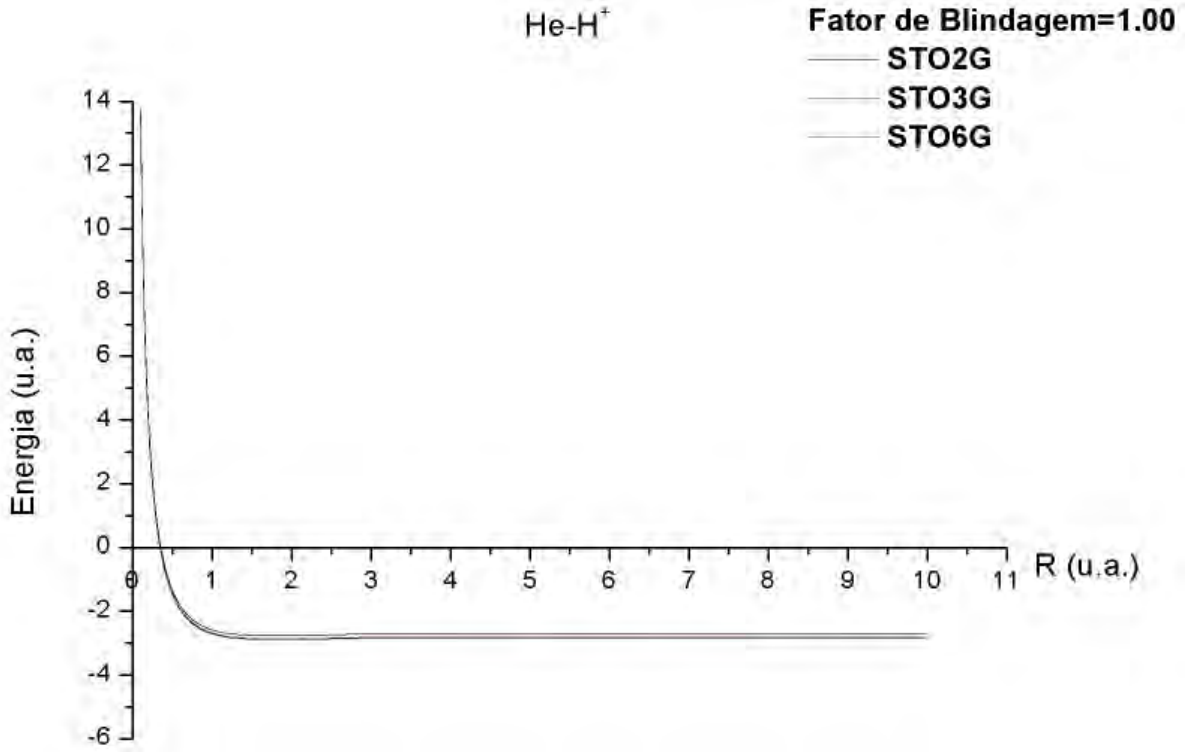


Gráfico 21 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=1.00

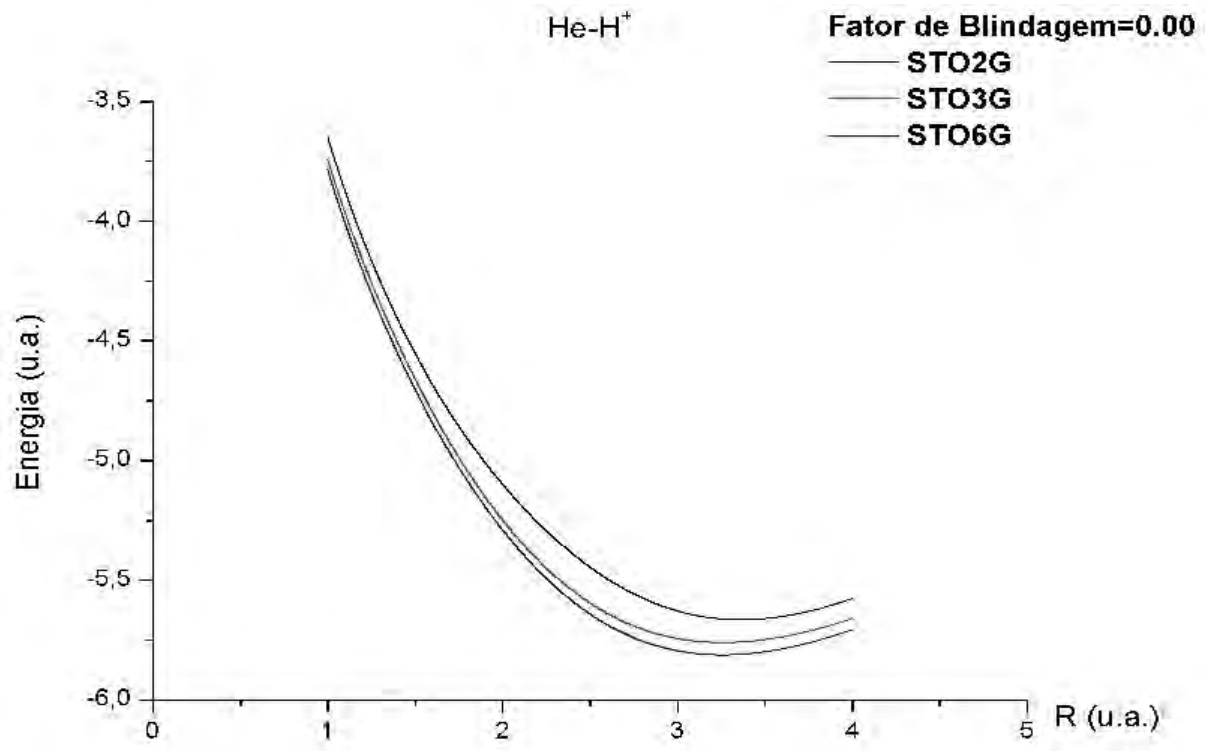


Gráfico 22 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.00

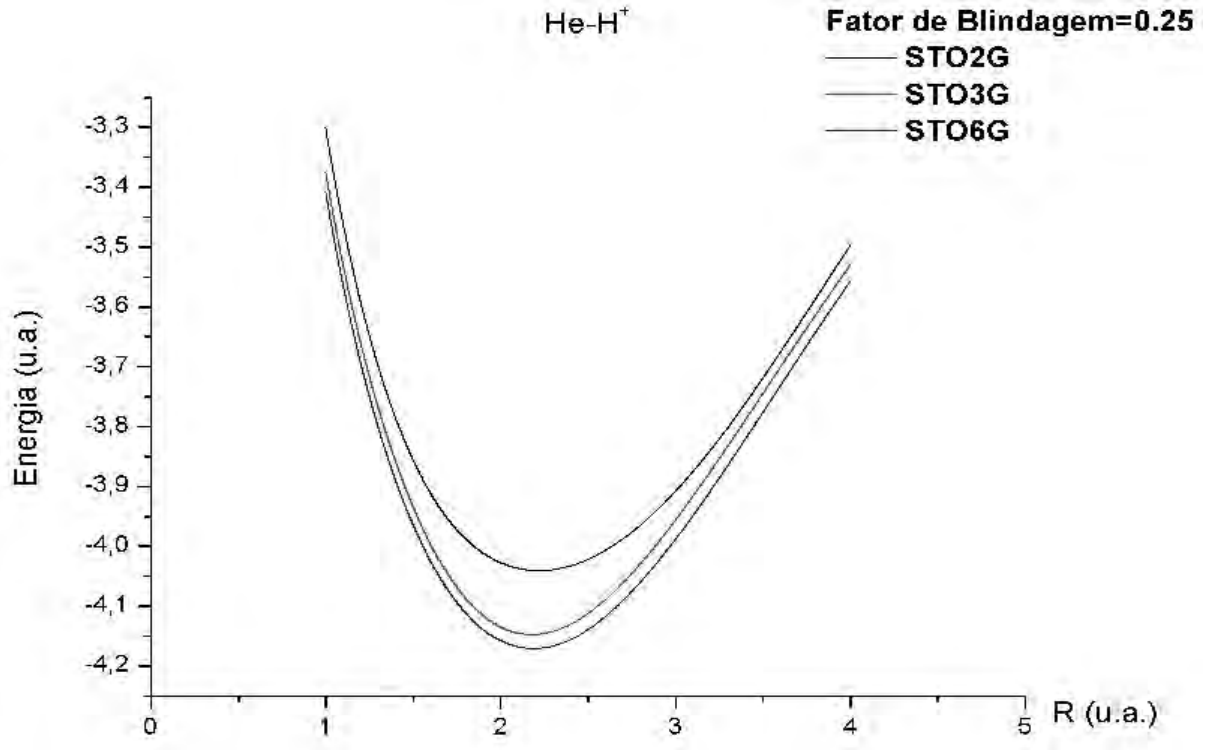


Gráfico 23 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.25

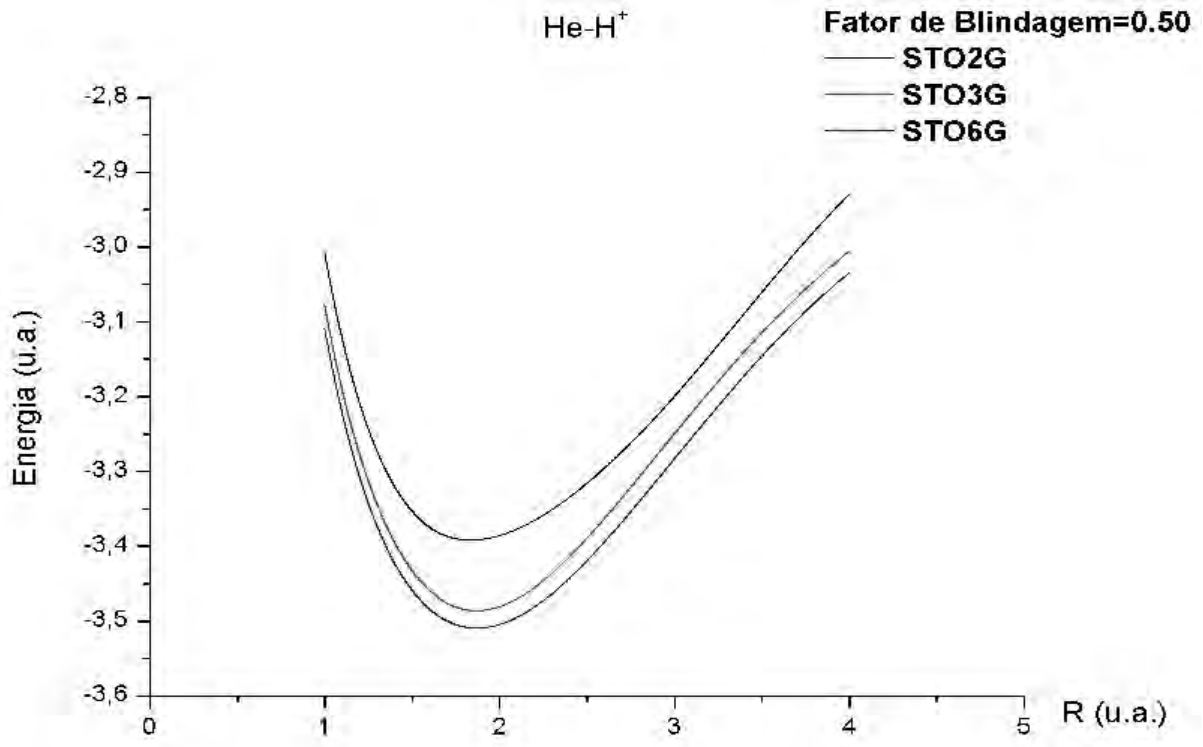


Gráfico 24 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.50

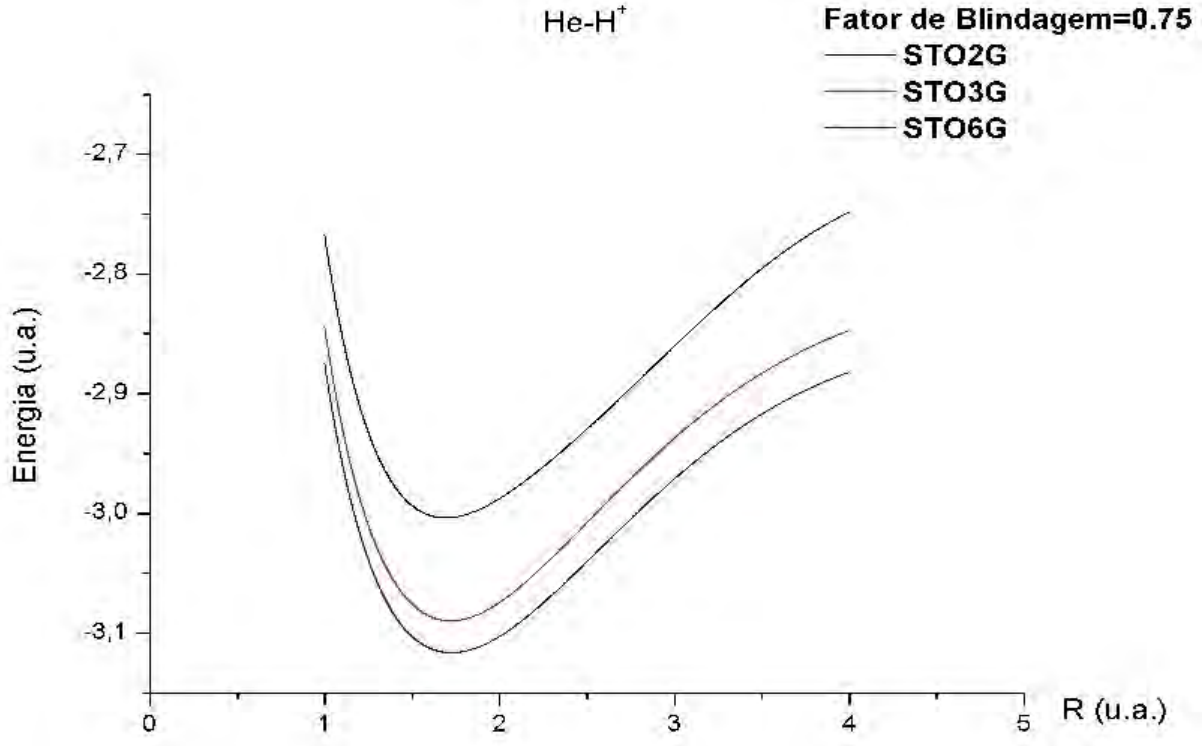


Gráfico 25 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Fator de Blindagem=0.75

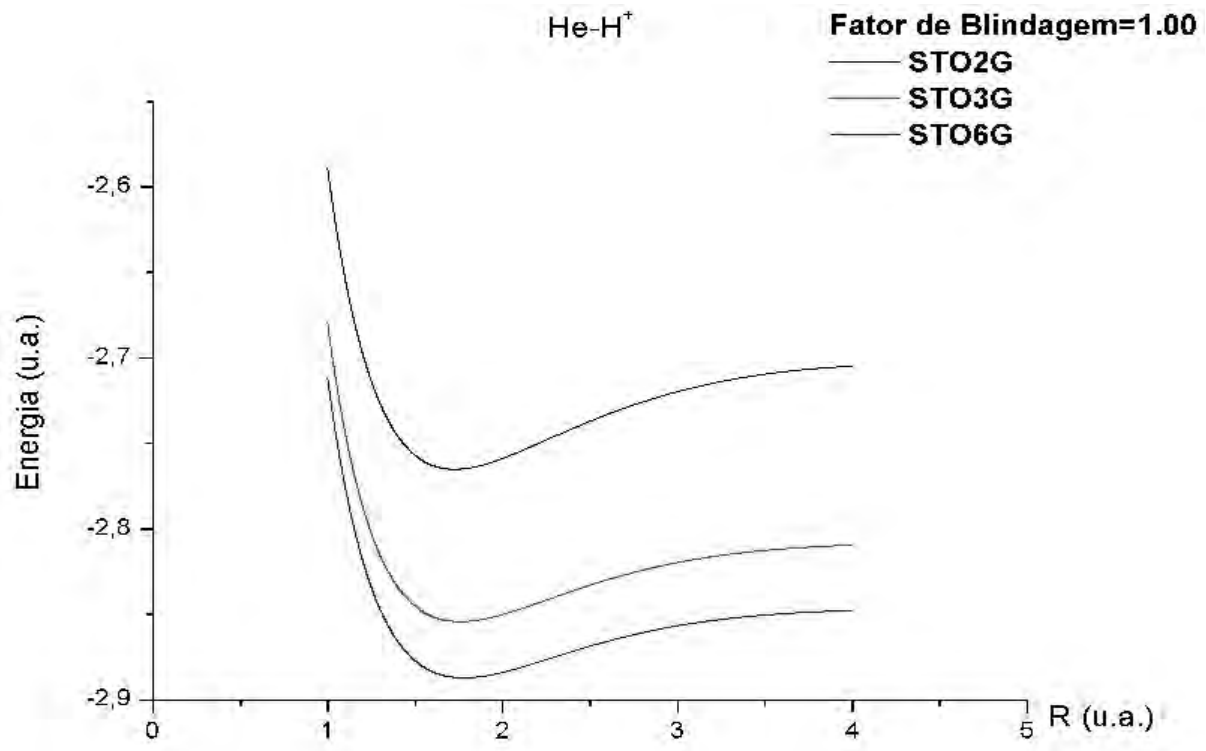


Gráfico 26 – Poço de Energia de Ligação do He-H^+ com Fator de Blindagem=1.00

3.2.2. Energia de ligação em função do Conjunto de Bases

De modo similar ao item 3.1.2 apresentamos os seguintes gráficos para os diferentes fatores de blindagem:

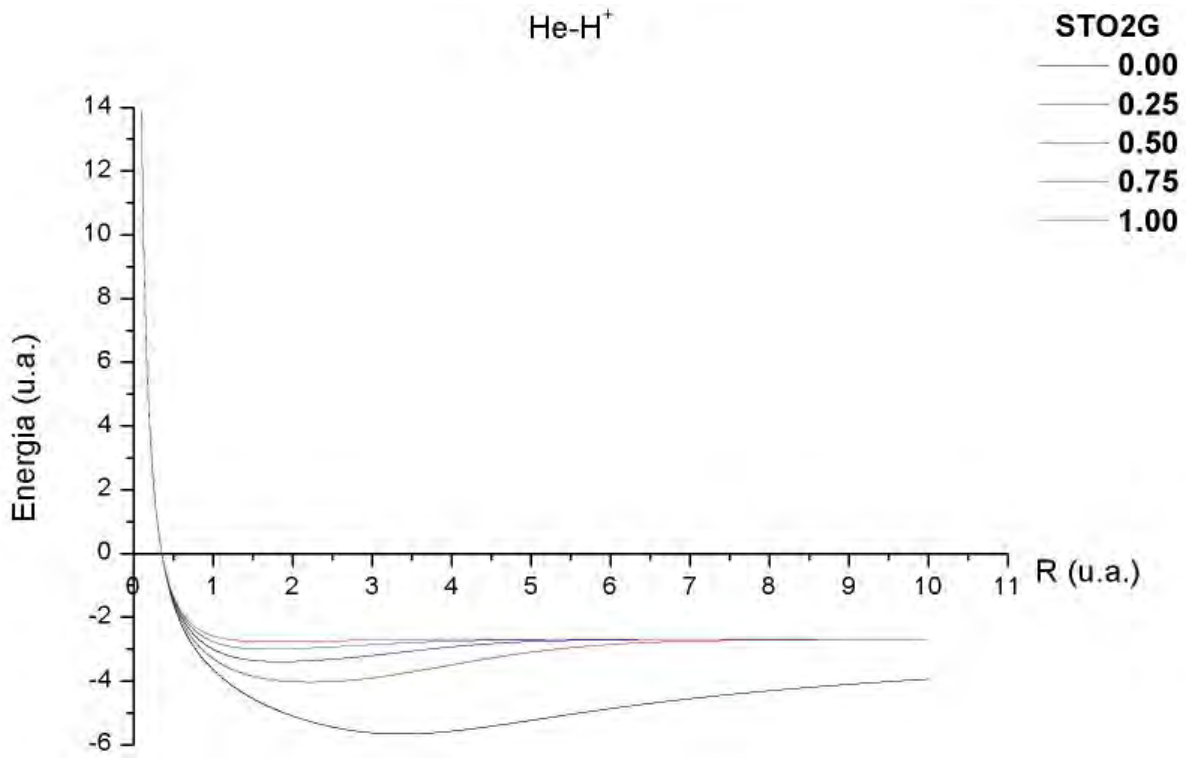


Gráfico 27 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO2G

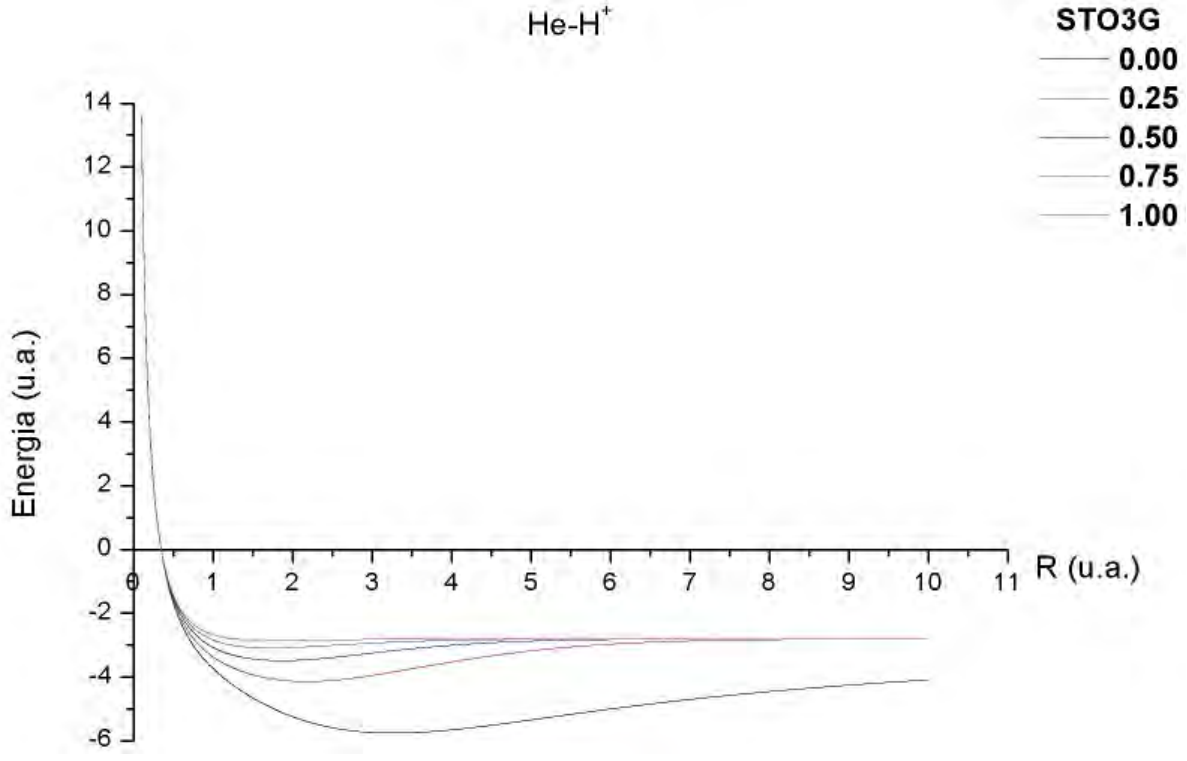


Gráfico 28 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO3G

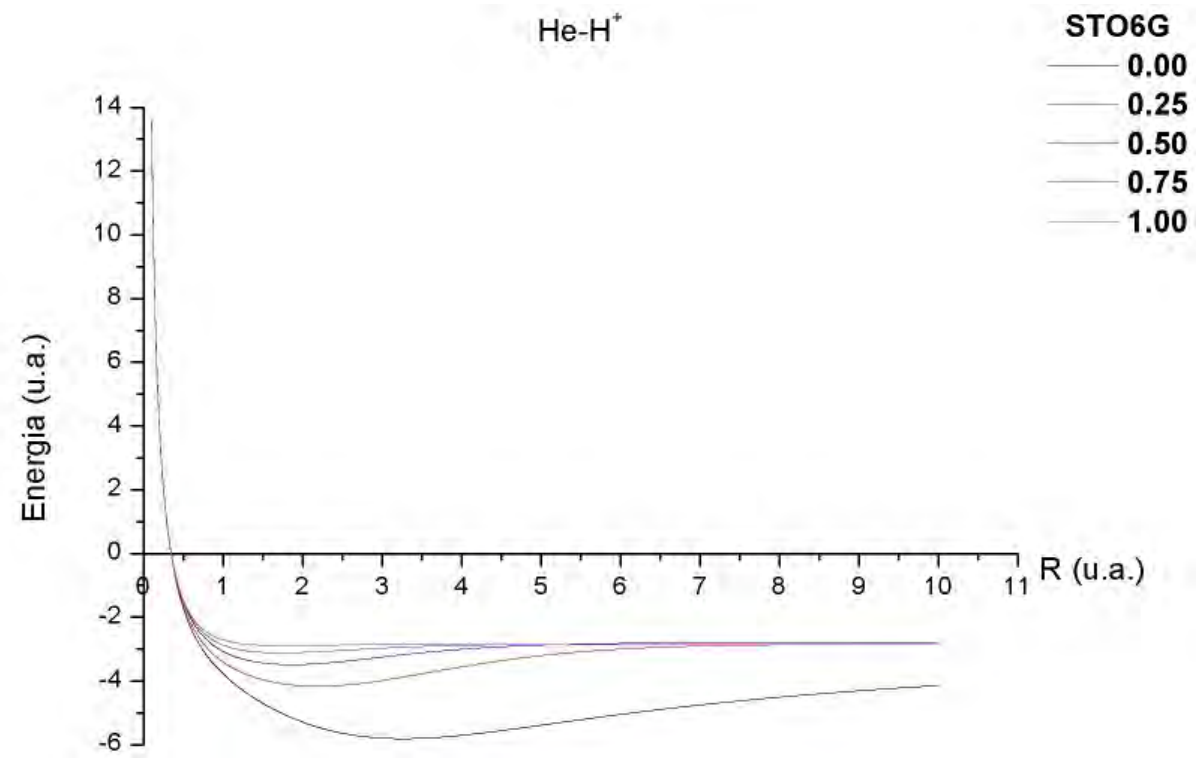


Gráfico 29 – Superfície de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO6G

E para os gráficos dos poços de energia de ligação, teremos:

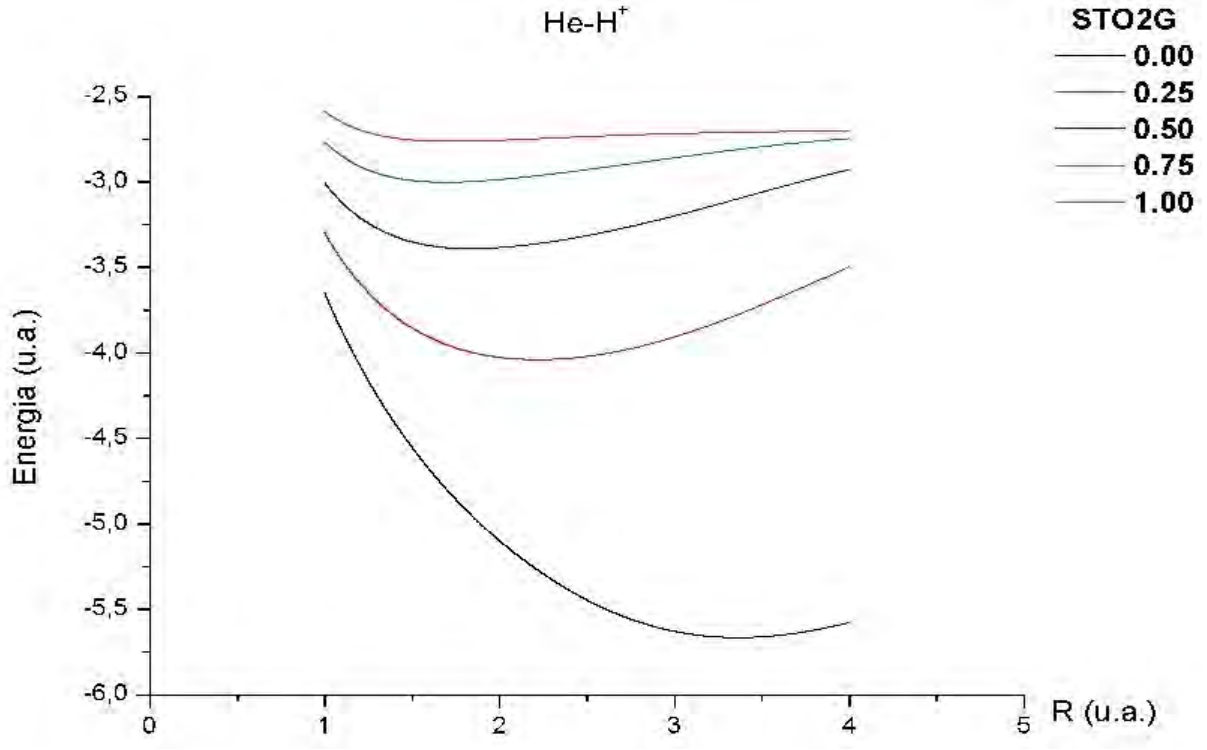


Gráfico 30 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO2G

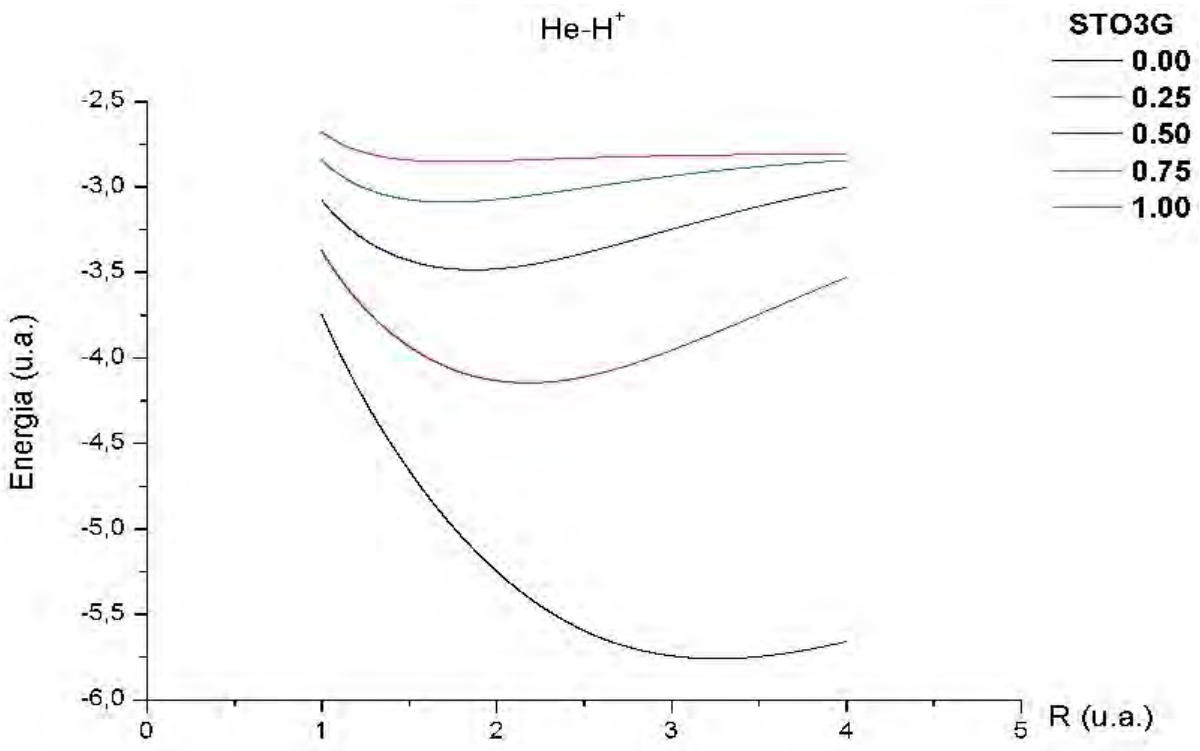


Gráfico 31 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO3G

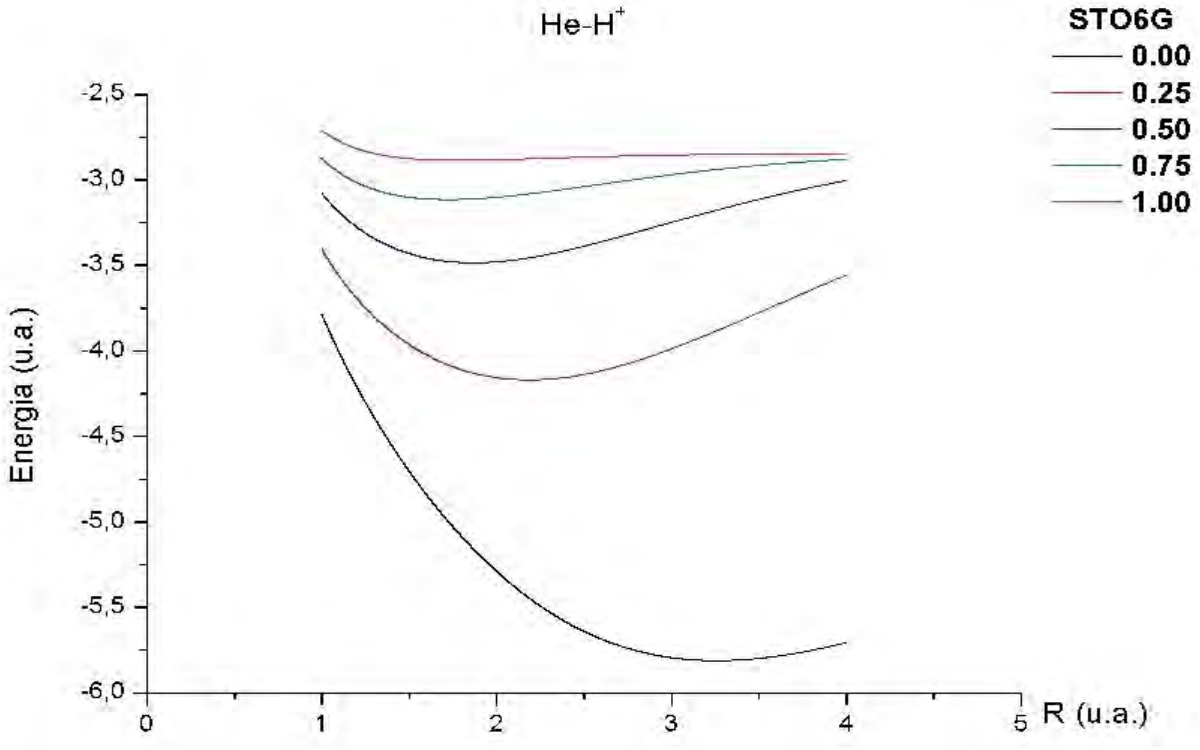


Gráfico 32 – Poço de Energia de Ligação do He-H$^+$ com Conjunto de Base STO6G

3.3. Tabela Resumo

Dos gráficos da vizinhança dos poços de energia de ligação obtivemos os polinômios, os quais nos forneceram o valor do raio e da energia de ligação, através da primeira derivada em função do raio. Na tabela 1 apresentamos a compilação desses valores.

Raio de Ligação/ Energia de Ligação						
Fator de Blindagem	**HH^+**			**HeH^+**		
	STO2G	**STO3G**	**STO6G**	**STO2G**	**STO3G**	**STO6G**
0.00	3,6772 -2,6920	3,4509 -2,7170	3,4911 -2,7530	3,3480 -5,6650	3,2685 -5,7620	3,2506 -5,8150
0.25	2,2748 -1,8190	2,2447 -1,8770	2,2619 -1,8860	2,2126 -4,0390	2,1836 -4,1470	2,1843 -4,1690
0.50	1,7456 -1,4770	1,8151 -1,5150	1,7980 -1,5220	1,8338 -3,3920	1,8555 -3,4860	1,8653 -3,5090
0.75	1,5111 -1,2580	1,5473 -1,2850	1,5338 -1,2940	1,6887 -3,0050	1,7108 -3,0890	1,7175 -3,1190
1.00	1,3785 -1,0930	1,3525 -1,1170	1,3486 -1,1260	1,7101 -2,7650	1,7305 -2,8560	1,7565 -2,8870

4. CONCLUSÕES

4.1. Molécula $H\text{-}H^+$

Ao usarmos a base STO2G a energia de ligação tornou-se menos negativa à medida que o fator de *blindagem* variou de 1,00 para 0,00, com um aumento de -1,0930 u.a. para -2,6920 u.a., ou 146,29%. O raio de ligação alongou-se cerca 166,75%, pois aumentou de 1,3785 u.a para 3,6772 u.a.

Com relação à base STO3G, o mesmo comportamento foi observado, sendo que, a energia de ligação para o fator de *blindagem* 1,00 é de -1,1170 u.a. e para o fator de *blindagem* 0,00 é -2,7170 u.a., o que representa um aumento de 143,20% que foram compensados pelo aumento de 155,15% no raio de ligação.

Para a base STO6G, a energia de ligação teve o menor aumento percentual: 144,49%. Visto que, a energia variou de -1,1260 u.a. (fator de *blindagem* 1,00) para 3,4911 u.a. (fator de *blindagem* 0,00), enquanto que o raio de ligação variou 158,86%, pois aumentou de 1,3486 u.a. para 3,4911 u.a..

4.2. Molécula $He\text{-}H^+$

Com a base STO2G a energia de ligação variou de -2,7650 u.a. (fator de *blindagem* 1,00) para -5,6650 u.a. (fator de *blindagem* 0,00), o que representa um aumento percentual de 104,88%; enquanto o aumento percentual no raio de ligação foi igual a 95,77%, pois seu valor variou de 1,7101 u.a. para 3,3480 u.a..

Ao utilizarmos a base STO3G, a variação na energia de ligação é de 101,75% enquanto que no raio de ligação é de 88,87%, pois o valor da energia

variou de -2,8560 u.a. para -5,7620 u.a. e do raio aumentou de 1,7305 u.a. para 3,2685 u.a..

Para a base STO6G a energia de ligação variou de -2,8870 u.a. para -5,8150 u.a., o representando um aumento percentual de 101,42% e o raio de ligação variou de 1,7565 u.a. para 3,2506 u.a., representando um aumento percentual de 85,06%.

4.3. Conclusões Gerais

Destacamos que a metodologia utilizada não envolveu nenhum recurso de otimização de geometria, pois os valores de mínimo da energia de ligação foram obtidos através da interpolação polinomial. Assim, é correto afirmar que, apesar de todo cuidado que tivemos com relação à precisão numérica e ao ajuste de curva, a tendência é que os valores obtidos por esta técnica tenham maior discrepância dos valores obtidos após um cálculo de otimização de geometria. Apesar disso, nossos resultados são consistentes com o resultado esperado, ou seja, essa técnica não introduziu erros grosseiros nos cálculos.

Outro benefício encontrado foi que e o custo computacional envolvido foi baixo.

De modo geral, podemos afirmar que ao diminuirmos o fator de blindagem, os valores da energia e do raio de ligação aumentam, em valores absolutos, pois ao subtrairmos os efeitos de blindagem a ligação química torna-se mais efetiva, fazendo com que as interações ocorram com maior intensidade.

5. TRABALHOS FUTUROS

Ao dar prosseguimento na Pós-Graduação em nível de doutorado pretende-se o aprofundamento na área, estudando a Teoria de Hartree-Fock Multiconfiguracional[27,28] (MCHF).

Esse método é utilizado para descrever situações em que a Teoria de Hartree-Fock, ou DFT, produzem resultados inconsistentes, como por exemplo: em estados quase degenerados ou situações em que estiver ocorrendo quebra de ligações químicas (estado de transição). Alguns autores consideram este método como sendo um misto entre o Método de Interação de Configuração (CI) e o *Método de Hartree-Fock* (HF).

Nesse método as funções de onda são obtidas através de uma combinação linear de funções ortonormais de configuração de estado (CSF), pois as funções de base dos orbitais moleculares estarão sofrendo variações para fornecer a função de onda eletrônica total, que por sua vez fornecerá o menor nível de energia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 SPRINGBORG, M. **Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids**. *Wiley*, Chichester, 2000.

2 MCGLYNN, S.P. et al. **Introduction to Applied Quantum Chemistry**. *Holt, Rinehart and Winston, Inc.*, New York, 1972.

3 LÖWDIN, P.O. **Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects**. *Physical Review v.***97**(6), p.1509, 1955.

4 HEHRE, W.J. et al. **Ab Initio Molecular Orbital Theory**. *John Wiley & Sons*, New York, 1985.

5 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. *Dover*, New York, 1996.

6 FOCK, V. **Bemerkung zur Quantelung des harmonischen Oszillators im Magnetfeld**. *Zeitschrift für Physik*, v.47, p.446, 1928.

7 SCHRÖDINGER, E. *Proceedings of Royal Irish Academy*, v.A-46, p.183, 1940.

8 MUKHERJEE, P.K.; KARWOWSKI, J.; DIERCKSEN, G.H.F. **Energy levels and structural properties of compressed hydrogen atom under Debye screening**. *Chemical, Physical Letters*, v.363, p.323, 2002.

9 BIELINSKA-WAZ, D. et al. **Relativistic effects in hydrogenlike atoms embedded in Debye plasmas.** *Physical Review E,* v.69, p.016404, 2004.

10 KAPPES, U.; SCHEMELCHER, P. **Electronic bond structure of the H_2^+ ion in a strong magnetic field: A study of the parallel configuration**. *Physical Review A*, v.51, p.4542, 1995.

11 SOMMERFELD, A.; WELKER, H. **Künstliche Grenzbedingungen beim Keplerproblem**. *Annalen der Physik*, v.32, p.56, 1938.

12 KESTNER, N.R.; SINANOGLU, O. **Study of electron correlation in helium-like system using an exactly soluble model**. *Physical Review*, v.128, p.2687, 1962.

13 JASKÓLSKI, W. **Confine many-electron system**. *Physics Reports*, v.271, p.1, 1996.

14 BEDNAREK, S.; SZAFRAN, J.A. **Many-electron artificial atoms**. *Physical Review B,* v.59, p.13036, 1999.

15 CONNERADE, J.P.; DOLMATOV, V.H.; LAKSHMI, P.A. **The filling of shells in compressed atoms***. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v.33, p.251, 2000.

16 BIELINSKA-WAZ, D.; KARWOWSKI, J.; Diercksen, G.H.F. **Spectra of confined two-electron atoms**. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v.34, p.1987, 2001.

17 LEVINE, I.N. **Quantum Chemistry**, Prentice Hall, New Jersey, 4ed. 1991.

18 CONNERADE, J.P.; KENGKAN, P. **Proc. Idea-Fiding Symp.***, Frankfurt Institute for Advanced Studies*, p.35, 2003.

19 SAKO, T.; DIERCKSEN, G.H.F. **Confined quantum systems: spectral properties of the atoms helium and lithium in a power series potential**. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v.36, p.1433, 2003.

20 SAKO, T.; DIERCKSEN, G.H.F. **Confined quantum systems: a comparison of the spectral properties of the two-electron quantum dot, the negative hydrogen ion and the helium atom**. *Journal of Physics B: Atomic,. Molecular and Optical Physics*, v.36, p.1681, 2003.

21 KARWOWSKI, J. **Influence of confinement on the properties of quantum systems**. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v.727, p.1, 2005.

22 WILCZEK, F. **Hard-core revelations**. *Nature*, v.445, p.156, 2007.

23 YUKAWA, H. **On the Interaction of Elementary Particles.** *Proceedings of the Physical-Mathematical Society of Japan*, v.17, p.48, 1935.

24 KROTO, H. W; et al. **C60: Buckminsterfullerene**. *Nature*, v.318: 162–163, 1985.

25 http://www.mandriva.org

26 http://gcc.gnu.org

27 http://www.gnuplot.info

28 FISCHER, C. F.; BRAGE, T.; JONSSON, P. **Computational Atomic Structure: An MCHF Approach**. *IoP*, Philadelphia, 2000.

29 FISCHER, C. F. **The Hartree-Fock Method for Atoms: A Numerical Approach**. *John Wiley & Sons*, New York, 1977.

APÊNDICE A – Modelo Teórico e o Código Computacional

Abaixo apresentamos uma tabela de equivalência entre o modelo teórico e o código computacional utilizado nesse trabalho.

Constante de Repulsão Nuclear	
Modelo Teórico	$+\sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$
Código Computacional	C ADD NUCLEAR REPULSION TO GET TOTAL ENERGY ENT=EN+ZA*ZB/R

Energia Cinética Eletrônica	
Modelo Teórico	$-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2$
Código Computacional	******** C CALCULATES KINETIC ENERGY INTEGRALS FOR UN-NORMALIZED PRIMITIVES C******** FUNCTION T(A,B,RAB2) IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z) DATA PI/3.1415926535898D0/ T=A*B/(A+B)*(3.0D0-2.0D0*A*B*RAB2/(A+B))*(PI/(A+B))**1.5D0 & *DEXP(-A*B*RAB2/(A+B)) RETURN END

Integrais de um elétron	
Modelo Teórico	$-\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}}$

Código Computacional	C********
	C CALCULATES UN-NORMALIZED NUCLEAR ATTRACTION INTEGRALS
	C********
	FUNCTION V(A,B,RAB2,RCP2,ZC)
	IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
	DATA PI/3.1415926535898D0/
	EPSLON=1.25D0 # Fator de Blindagem
	V=2.0D0*PI/(A+B)*F0((A+B)*RCP2)*DEXP(-A*B*RAB2*EPSLON/(A+B))
	V=-V*ZC
	RETURN
	END

Integrais de dois elétrons	
Modelo Teórico	$+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}$
Código Computacional	C*** C CALCULATES TWO-ELECTRON INTEGRALS FOR UN-NORMALIZED PRIMITIVES C A,B,C,D ARE THE EXPONENTS ALPHA,BETA, ETC. C RAB2 EQUALS SQUARED DISTANCE BETWEEN CENTER A AND CENTER B. ETC. C*** FUNCTION TWOE(A,B,C,D,RAB2,RCD2,RPQ2) IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z) DATA PI/3.1415926535898D0/ TWOE=2.0D0*(PI**2.5D0)/((A+B)*(C+D)*DSQRT(A+B+C+D)) & *F0((A+B)*(C+D)*RPQ2/(A+B+C+D)) & *DEXP(-A*B*RAB2/(A+B)-C*D*RCD2/(C+D)) RETURN END

APÊNDICE B – Violação do Princípio da Anti-simetria

Dado dois elétrons i e j, ao trocarmos o elétron i pelo elétron j deveríamos obter uma função de onda anti-simétrica, de modo que:

$$\Psi_{1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots N} = -\Psi_{1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots N}\,. \tag{B.1}$$

No entanto, temos que:

$$\Psi_{1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots N} = \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_i(i)\cdots\chi_j(j)\cdots\chi_N(N), \tag{B.2}$$

e

$$\Psi_{1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots N} = \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_i(j)\cdots\chi_j(i)\cdots\chi_N(N). \tag{B.3}$$

Claramente percebe-se que:

$$\Psi_{1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots N} \neq -\Psi_{1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots N}\,. \tag{B.4}$$

APÊNDICE C – Determinante de Slater

Fazendo $N = 3$ na equação 10, teremos:

$$\Psi_{1,2,3} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} +\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) + \chi_1(2)\chi_2(3)\chi_3(1) + \chi_1(3)\chi_2(1)\chi_3(2) \\ -\chi_1(1)\chi_3(2)\chi_2(3) - \chi_1(2)\chi_2(1)\chi_3(3) - \chi_1(3)\chi_2(2)\chi_3(1) \end{pmatrix}. \qquad \text{(C.1)}$$

Ao trocarmos o elétron 1 pelo elétron 2, teremos:

$$\Psi_{2,1,3} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) \\ \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -\chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) - \chi_1(2)\chi_2(3)\chi_3(1) - \chi_1(3)\chi_2(1)\chi_3(2) \\ +\chi_1(1)\chi_3(2)\chi_2(3) + \chi_1(2)\chi_2(1)\chi_3(3) + \chi_1(3)\chi_2(2)\chi_3(1) \end{pmatrix}. \qquad \text{(C.2)}$$

Comparando as equações C.1 e C.2 observamos que são funções de onda anti-simétricas, pois:

$$\Psi_{1,2,3} = -\Psi_{2,1,3}. \qquad \text{(C.3)}$$

Destaca-se que essa característica ocorre em função de uma propriedade, bem estabelecida, da álgebra matricial:

"Se permutarmos duas linhas de $A \in M_n(\Re)$ então o

determinante de A fica multiplicado por -1."

APÊNDICE D – Formalização do Princípio Variacional

Para um sistema que possua um *Hamiltoniano* conhecido, podemos afirmar que:

$$E_{fund} \leq \left\langle \Phi \mid \hat{H} \mid \Phi \right\rangle . \tag{D.1}$$

Para provarmos essa afirmação iremos supor que uma função de onda pode ser expandida em uma combinação linear de autofunções do Hamiltoniano dado, supomos ainda que as autofunções sejam normalizadas e ortogonais:

$$\Phi = \sum_n c_n \psi_n \tag{D.2}$$

Substituindo a expressão D.2 na expressão D.1, teremos o seguinte desenvolvimento:

$$\left\langle \Phi \mid \hat{H} \mid \Phi \right\rangle = \left\langle \sum_n c_n \psi_n \mid \hat{H} \mid \sum_m c_m \psi_m \right\rangle$$

$$= \sum_n \sum_m \left\langle c_n \psi_n \mid E_m \mid c_m \psi_m \right\rangle$$

$$= \sum_n \sum_m c_n^* c_m E_m \left\langle \psi_n \mid \psi_m \right\rangle$$

$$= \sum_n \left| c_n \right|^2 E_n . \tag{D.3}$$

Assim, temos que:

$$\left\langle \Phi \mid \hat{H} \mid \Phi \right\rangle \geq E_{fund} \sum_n \left| c_n \right| = E_{fund} . \tag{D.4}$$

APÊNDICE E – Código Fortran do Programa HF_STOnG

```
      PROGRAM HF_STOnG
C*********************************************************************
C     MINIMAL BASIS STOnG (n=2, 3, 6) CALCULATION ON HeH+ and HH+
C*********************************************************************
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      OPEN (UNIT=10, FILE='HeH_STOnG_OUTPUT_.DAT', STATUS='UNKNOWN')
      OPEN (UNIT=20, FILE='HeH_STOnG_ENERGY_.DAT', STATUS='UNKNOWN')
      N=3
      ZETA1=2.0926D0
      ZETA2=1.24D0
      ZA=2.0D0
      ZB=1.0D0
      WRITE (*,*) ('INPUT INITIAL DISTANCE WITHIN ATOM A AND ATOM B: ')
      READ  (*,*) RINI
      WRITE (*,*) ('INPUT FINAL DISTANCE WITHIN ATOM A AND ATOM B: ')
      READ  (*,*) RFIN
      WRITE (*,*) ('INPUT DELTA DISTANCE: ')
      READ  (*,*) RDEL
10    FORMAT ('HARTREE-FOCK CALCULATION FOR HeH+')
20    FORMAT ('BONDLENGHT    ELE.ENERGY     TOT.ENERGY')
30    FORMAT ('STOnG FOR ATOMIC NUMBERS  ',F5.2,' AND ',F5.2)
40    FORMAT (/,'ENERGY CALCULATION FOR BOND LENGHT ',F10.6)
      WRITE  (10,10)
      WRITE  (10,30) ZA,ZB
      WRITE  (20,10)
      WRITE  (20,20)
      DO R=RINI,RFIN,RDEL
      WRITE  (10,40) R
      CALL HFCALC(N,R,ZA,ZB)
      ENDDO
      END

C*********************************************************************
C     DOES A HARTREE-FOCK CALCULATION FOR A TWO-ELECTRON DIATOMIC
C     USING THE IS MINIMAL STOnG BASIS SET
C     MINIMAL BASIS SET HAS BASIS FUNCTIONS 1 AND 2 ON NUCLEI A AND B
C     R      BONDLENGTH (PU)
C     ZA     ATOMIC NUMBER (ATOM A)
C     ZB     ATOMIC NUMBER (ATOM B)
C*********************************************************************
      SUBROUTINE HFCALC(N,R,ZA,ZB)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C     CALCULATE ALL THE ONE AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
      CALL INTGRL(N,R,ZA,ZB)
C     BE INEFFICIENT AND PUT ALL INTEGRALS IN PRETTY ARRAYS
      CALL COLECT(N,R,ZA,ZB)
C     PERFORM THE SCF CALCULATION
      CALL SCF(N,R,ZA,ZB)
      RETURN
      END

C*********************************************************************
C     CALCULATES ALL THE BASIC INTEGRALS NEEDED FOR SCF CALCULATION
C*********************************************************************
      SUBROUTINE INTGRL(N,R,ZA,ZB)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      COMMON/INT/S12,T11,T12,T22,V11A,V12A,V22A,V11B,V12B,V22B,
```

```
     &      V1111, V2111, V2121, V2211, V2221, V2222
      DIMENSION COEF(3,3), EXPON(3,3),D1(3),A1(3),D2(3),A2(3)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
C     THESE ARE THE CONTRATION CPEFICIENTS AND EXPOENTS FOR
C     A NORMALIZED 1S SLATER ORBITAL WITH EXPOENT 1.0 IN TERMS OF
C     NORMALIZED 1S PRIMITIVE GAUSSIANS
      R2=R*R
C     SCALE THE EXPONENTS (A) OF PRIMITIVE GAUSSIANS
C     INCLUDE NORMALIZATION IN CONTRACTION COEFFICIENTS (D)
      DO I=1,N
      A1(I)=EXPOEN(I,N)*(ZETA1**2)
      D1(I)=COEF(I,N)*((2.0D0*A1(I)/PI)**0.75D0)
      A2(I)=EXPOEN(I,N)*(ZETA2**2)
      D2(I)=COEF(I,N)*((2.0D0*A2(I)/PI)**0.75D0)
      ENDDO
C     D AND A ARE NOW THE CONTRACTION COEFFICIENTS AND EXPONENTS
C     IN TERMS OF UNNORMALIZED PRIMITIVE GAUSSIANS
      S12=0.0D0
      T11=0.0D0
      T12=0.0D0
      T22=0.0D0
      V11A=0.0D0
      V12A=0.0D0
      V22A=0.0D0
      V11B=0.0D0
      V12B=0.0D0
      V22B=0.0D0
      V1111=0.0D0
      V2111=0.0D0
      V2121=0.0D0
      V2211=0.0D0
      V2221=0.0D0
      V2222=0.0D0
C     CALCULATE ONE-ELECTRON INTEGRALS
C     CENTER A IS FIRST ATOM. CENTER B IS SECOND ATOM
C     ORIGIN IS ON CENTER A
C     V12A - OFF-DIAGONAL NUCLEAR ATTRACTION TO CENTER A. ETC.
C     RAP2 - SQUARED DISTANCE BETWEEN CENTER A AND CENTER P. ETC.
      DO I=1,N
      DO J=1,N
      RAP=A2(J)*R/(A1(I)+A2(J))
      RAP2=RAP**2
      RBP2=(R-RAP)**2
      S12 = S12+S(A1(I),A2(J),R2            )*D1(I)*D2(J)
      T11 = T11+T(A1(I),A1(J),0.0D0         )*D1(I)*D1(J)
      T12 = T12+T(A1(I),A2(J),R2            )*D1(I)*D2(J)
      T22 = T22+T(A2(I),A2(J),0.0D0         )*D2(I)*D2(J)
      V11A=V11A+V(A1(I),A1(J),0.0D0,0.0D0,ZA)*D1(I)*D1(J)
      V12A=V12A+V(A1(I),A2(J),R2,RAP2,    ZA)*D1(I)*D2(J)
      V22A=V22A+V(A2(I),A2(J),0.0D0,R2,   ZA)*D2(I)*D2(J)
      V11B=V11B+V(A1(I),A1(J),0.0D0,R2,   ZB)*D1(I)*D1(J)
      V12B=V12B+V(A1(I),A2(J),R2,RBP2,    ZB)*D1(I)*D2(J)
      V22B=V22B+V(A2(I),A2(J),0.0D0,0.0D0,ZB)*D2(I)*D2(J)
      ENDDO
      ENDDO
C     CALCULATE TWO-ELECTRON INTEGRALS
      DO I=1,N
      DO J=1,N
      DO K=1,N
      DO L=1,N
      RAP=A2(I)*R/(A2(I)+A1(J))
```

```
       RAQ=A2(K)*R/(A2(K)+A1(L))
       RBQ=R-RAQ
       RPQ=RAP-RAQ
       RAP2=RAP**2
       RBQ2=RBQ**2
       RPQ2=RPQ**2
       V1111=V1111+TWOE(A1(I),A1(J),A1(K),A1(L),0.0D0,0.0D0,0.0D0)
      &      *D1(I)*D1(J)*D1(K)*D1(L)
       V2111=V2111+TWOE(A2(I),A1(J),A1(K),A1(L),R2,0.0D0,RAP2)
      &      *D2(I)*D1(J)*D1(K)*D1(L)
       V2211=V2211+TWOE(A2(I),A2(J),A1(K),A1(L),0.0D0,0.0D0,R2)
      &      *D2(I)*D2(J)*D1(K)*D1(L)
       V2121=V2121+TWOE(A2(I),A1(J),A2(K),A1(L),R2,R2,RPQ2)
      &      *D2(I)*D1(J)*D2(K)*D1(L)
       V2221=V2221+TWOE(A2(I),A2(J),A2(K),A1(L),0.0D0,R2,RBQ2)
      &      *D2(I)*D2(J)*D2(K)*D1(L)
       V2222=V2222+TWOE(A2(I),A2(J),A2(K),A2(L),0.0D0,0.0D0,0.0D0)
      &      *D2(I)*D2(J)*D2(K)*D2(L)
       ENDDO
       ENDDO
       ENDDO
       ENDDO
10     FORMAT ('
      &R           S12         T11         T12         T22
      &V11A        V12A        V22A        V11B        V12B        V22B
      &V1111       V2111       V2121       V2211       V2221       V2222')
20     FORMAT (17F10.6,/)
       WRITE  (10,10)
       WRITE  (10,20) R, S12, T11, T12, T22, V11A, V12A, V22A,
      &      V11B, V12B, V22B, V1111, V2111, V2121, V2211, V2221, V2222
       END

C*********************************************************************
C     THIS TAKES THE BASIC INTEGRALS FROM COMMON AND ASSEMBLES THE
C     RELEVANT MATRICES. THAT IS S.H.X.XT. AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
C*********************************************************************
       SUBROUTINE COLECT(N,R,ZA,ZB)
       IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
       COMMON/MATRIX/S(2,2),X(2,2),XT(2,2),H(2,2),F(2,2),G(2,2),C(2,2),
      &      FPRIME(2,2),CPRIME(2,2),P(2,2),OLDP(2,2),TT(2,2,2,2),E(2,2)
       COMMON/INT/S12,T11,T12,T22,V11A,V12A,V22A,V11B,V12B,V22B,
      &      V1111,V2111,V2121,V2211,V2221,V2222
C      FORM CORE HAMILTONIAN
       H(1,1)=T11+V11A+V11B
       H(1,2)=T12+V12A+V12B
       H(2,1)=H(1,2)
       H(2,2)=T22+V22A+V22B
C      FORM OVERLAP MATRIX
       S(1,1)=1.0D0
       S(1,2)=S12
       S(2,1)=S(1,2)
       S(2,2)=1.0D0
C      USE CANONICAL ORTHOGONALIZATION
       X(1,1)=1.0D0/DSQRT(2.0D0*(1.0D0+S12))
       X(2,1)=X(1,1)
       X(1,2)=1.0D0/DSQRT(2.0D0*(1.0D0-S12))
       X(2,2)=-X(1,2)
C      TRANSPOSE OF TRANSFORMATION MATRIX
       XT(1,1)=X(1,1)
       XT(1,2)=X(2,1)
       XT(2,1)=X(1,2)
```

```
      XT(2,2)=X(2,2)
C     MATRIX OF TWO-ELECTRON INTEGRAIS
      TT(1,1,1,1)=V1111
      TT(2,1,1,1)=V2111
      TT(1,2,1,1)=V2111
      TT(1,1,2,1)=V2111
      TT(1,1,1,2)=V2111
      TT(2,1,2,1)=V2121
      TT(1,2,2,1)=V2121
      TT(2,1,1,2)=V2121
      TT(1,2,1,2)=V2121
      TT(2,2,1,1)=V2211
      TT(1,1,2,2)=V2211
      TT(2,2,2,1)=V2221
      TT(2,2,1,2)=V2221
      TT(2,1,2,2)=V2221
      TT(1,2,2,2)=V2221
      TT(2,2,2,2)=V2222
      CALL MATOUT(S,2,2,2,2,4HS   )
      CALL MATOUT(X,2,2,2,2,4HX   )
      CALL MATOUT(H,2,2,2,2,4HH   )
10    FORMAT (/,'MATRIX OF TWO-ELECTRON INTEGRAIS')
      WRITE  (10,10)
20    FORMAT ('(',I1,' ',I1,' ',I1,' ',I1,') = ',F10.6)
      DO I=1,2
      DO J=1,2
      DO K=1,2
      DO L=1,2
      WRITE  (10,20) I,J,K,L,TT(I,J,K,L)
      ENDDO
      ENDDO
      ENDDO
      ENDDO
30    FORMAT (' ')
      WRITE  (10,30)
      END

C*********************************************************************
C    PERFORMS THE SCF ITERATIONS
C*********************************************************************
      SUBROUTINE SCF(N,R,ZA,ZB)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      COMMON/MATRIX/S(2,2),X(2,2),XT(2,2),H(2,2),F(2,2),G(2,2),C(2,2),
     &      FPRIME(2,2),CPRIME(2,2),P(2,2),OLDP(2,2),TT(2,2,2,2),E(2,2)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
C     CONVERGENCE CRITERION FOR DENSITY MATRIX
      DATA CRIT/1.0D-4/
C     MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS
      DATA MAXIT/25/
C     ITERATION NUMBER
      ITER=0
C     USE CORE-HAMILTONIAN FOR INITIAL GUESS AT F, I.E. (P=0)
      DO I=1,2
      DO J=1,2
      P(I,J)=0.0D0
      ENDDO
      ENDDO
      CALL MATOUT(P,2,2,2,2,4HP   )
C     START OF ITERATION LOOP
10    ITER=ITER+1
20    FORMAT (///,
```

```
     &'****************************************',/,
     &'***** START OF ITERATION NUMBER = ',I2,' *****',/,
     &'****************************************',/)
      WRITE  (10,20) ITER
C     FORM TWO-ELECTRON PART OF FOCK MATRIX FROM P
      CALL FORMG
      CALL MATOUT(G,2,2,2,2,4HG   )
C     ADD CORE HAMILTONIAN TO GET FOCK MATRIX
      DO I=1,2
      DO J=1,2
      F(I,J)=H(I,J)+G(I,J)
      ENDDO
      ENDDO
C     CALCULATE ELECTRONIC ENERGY
      EN=0.0D0
      DO I=1,2
      DO J=1,2
      EN=EN+0.5D0*P(I,J)*(H(I,J)+F(I,J))
      ENDDO
      ENDDO
      CALL MATOUT(F,2,2,2,2,4HF   )
30    FORMAT (/,'***** ELECTRONIC ENERGY = ',F10.6,' *****',/)
      WRITE  (10,30) EN
C     TRANSFORM FOCK MATRIX USING G FOR TEMPORARY STORAGE
      CALL MULT(F,X,G,2,2)
      CALL MULT(XT,G,FPRIME,2,2)
C     DIAGONALIZE TRANSFORMED FOCK MATRIX
      CALL DIAG(FPRIME,CPRIME,E)
C     TRANSFORM EIGENVECTORS TO GET MATRIX C
      CALL MULT(X,CPRIME,C,2,2)
C     FORM NEW DENSITY MATRIX
      DO I=1,2
      DO J=1,2
C     SAVE PRESENT DENSITY MATRIX
C     BEFORE CREATING NEW ONE
      OLDP(I,J)=P(I,J)
      P(I,J)=0.0D0
      DO K=1,1
      P(I,J)=P(I,J)+2.0D0*C(I,K)*C(J,K)
      ENDDO
      ENDDO
      ENDDO
      CALL MATOUT(FPRIME,2,2,2,2,4HF'  )
      CALL MATOUT(CPRIME,2,2,2,2,4HC'  )
      CALL MATOUT(E,2,2,2,2,4HE   )
      CALL MATOUT(C,2,2,2,2,4HC   )
      CALL MATOUT(P,2,2,2,2,4HP   )
C     CALCULATE DELTA
      DELTA=0.0D0
      DO I=1,2
      DO J=1,2
      DELTA=DELTA+(P(I,J)-OLDP(I,J))**2
      ENDDO
      ENDDO
      DELTA=DSQRT(DELTA/4.0D0)
40    FORMAT (
     &/,'***** DELTA(CON.OF DENSITY MATRIX) =',F10.6,' *****')
      WRITE  (10,40) DELTA
C     CHECK FOR CONVERGENCE
      IF (DELTA.LT.CRIT) GOTO 60
C     NOT YET CONVERGED
```

```
C     TEST FOR MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS
C     IF MAXIMUM NUMBER NOT YET REACHED THEN
C     GO BACK FOR ANOTHER ITERATION
      IF (ITER.LT.MAXIT) GOTO 10
C     SOMETHING WRONG HERE
50    FORMAT ('NO CONVERGENCY IN SCF')
      WRITE  (10,50)
      STOP
60    CONTINUE
C     CALCULATION CONVERGED IF IT GOT HERE
C     ADD NUCLEAR REPULSION TO GET TOTAL ENERGY
      ENT=EN+ZA*ZB/R
70    FORMAT (
     &'*************************************************',/,
     &'*****    CALC. CONVERGED IN ',I3,' ITERATIONS      *****',/,
     &'*****    ELEC. ENERGY = ',F10.6,'    *****',/,
     &'*****    TOTAL ENERGY = ',F10.6,'    *****',/,
     &'*************************************************',/)
      WRITE  (10,70) ITER,EN, ENT
80    FORMAT (F10.6,'    ', F10.6,'    ', F10.6)
      WRITE  (20,80) R, EN, ENT
C     PRINT OUT THE FINAL RESULTS IF
C     HAVE NOT DONE SO ALREADY
90    FORMAT ('***** FINAL RESULTS *****')
      WRITE (10,90)
      CALL MATOUT(G,2,2,2,2,4HG   )
      CALL MATOUT(F,2,2,2,2,4HF   )
      CALL MATOUT(E,2,2,2,2,4HE   )
      CALL MATOUT(C,2,2,2,2,4HC   )
      CALL MATOUT(P,2,2,2,2,4HP   )
C     PS MATRIX HAS MULLIKEN POPULATIONS
      CALL MULT(P,S,OLDP,2,2)
100   FORMAT (/,'***** MATRIX HAS MULLIKEN POPULATIONS *****')
      WRITE (10,100)
      CALL MATOUT(OLDP,2,2,2,2,4HPS  )
      RETURN
      END

C*********************************************************************
C     CALCULATES THE G MATRIX FROM THE DENSITY MATRIX
C     AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
C*********************************************************************
      SUBROUTINE FORMG
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      COMMON/MATRIX/S(2,2),X(2,2),XT(2,2),H(2,2),F(2,2),G(2,2),C(2,2),
     &     FPRIME(2,2),CPRIME(2,2),P(2,2),OLDP(2,2),TT(2,2,2,2),E(2,2)
      DO I=1,2
      DO J=1,2
      G(I,J)=0.0D0
      DO K=1,2
      DO L=1,2
      G(I,J)=G(I,J)+P(K,L)*(TT(I,J,K,L)-0.5D0*TT(I,L,K,J))
      ENDDO
      ENDDO
      ENDDO
      ENDDO
      RETURN
      END

C*********************************************************************
C     DIAGONALIZES F TO GIVE EIGENVECTORS IN C AND EIGENVALUES IN E
```

```
C     THETA IS THE ANGLE DESCRIBING SOLUTION
C*********************************************************************
      SUBROUTINE DIAG(F,C,E)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DIMENSION F(2,2),C(2,2),E(2,2)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
      IF (DABS(F(1,1)-F(2,2)).GT.1.0D-20) GOTO 10
C     HERE IS SYMMETRY DETERMINED SOLUTION (HOMONUCLEAR DIATOMIC)
      THETA=PI/4.0D0
      GOTO 20
10    CONTINUE
C     SOLUTION FOR HETERONUCLEAR DIATOMIC
      THETA=0.5D0*DATAN(2.0D0*F(1,2)/(F(1,1)-F(2,2)))
20    CONTINUE
      C(1,1)=DCOS(THETA)
      C(2,1)=DSIN(THETA)
      C(1,2)=DSIN(THETA)
      C(2,2)=-DCOS(THETA)
      E(1,1)=F(1,1)*DCOS(THETA)**2+F(2,2)*DSIN(THETA)**2
     &      +F(1,2)*DSIN(2.0D0*THETA)
      E(2,2)=F(2,2)*DCOS(THETA)**2+F(1,1)*DSIN(THETA)**2
     &      -F(1,2)*DSIN(2.0D0*THETA)
      E(2,1)=0.0D0
      E(1,2)=0.0D0
C     ORDER EIGENVALUES AND EIGENVECTORS
      IF (E(2,2).GT.E(1,1)) GOTO 30
      TEMP=E(2,2)
      E(2,2)=E(1,1)
      E(1,1)=TEMP
      TEMP=C(1,2)
      C(1,2)=C(1,1)
      C(1,1)=TEMP
      TEMP=C(2,2)
      C(2,2)=C(2,1)
      C(2,1)=TEMP
30    RETURN
      END

C*********************************************************************
C     MULTIPLIES TWO SQUARE MATRICES A AND B TO GET C
C*********************************************************************
      SUBROUTINE MULT(A,B,C,IM,M)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DIMENSION A(IM,IM),B(IM,IM),C(IM,IM)
      DO I=1,M
      DO J=1,M
      C(I,J)=0.0D0
      DO K=1,M
      C(I,J)=C(I,J)+A(I,K)*B(K,J)
      ENDDO
      ENDDO
      ENDDO
      RETURN
      END

C*********************************************************************
C     PRINT MATRICES OF SIZE M BY N C
C*********************************************************************
      SUBROUTINE MATOUT(A,IM,IN,M,N,LABEL)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DIMENSION A(IM,IN)
```

```
      IHIGH=0
10    LOW=IHIGH+1
      IHIGH=IHIGH+5
      IHIGH=MIN0(IHIGH,N)
20    FORMAT ('THE ',A4,' ARRAY',/,15X,5(10X,I3,6X))
      WRITE  (10,20) LABEL,(I,I=LOW,IHIGH)
30    FORMAT (I10,5X,5(1X,D18.10))
      DO I=1,M
      WRITE  (10,30) I,(A(I,J),J=LOW,IHIGH)
      ENDDO
      IF (N-IHIGH) 40, 40, 10
40    RETURN
      END

C*********************************************************************
C     CALCULATES THE F
C     F0 ONLY (S-TYPE ORBITALS)
C*********************************************************************
      FUNCTION F0(ARG)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
      IF (ARG.LT.1.0D-6) GOTO 10
C     F0 IN TERMS OF THE ERROR FUNCTION
      F0=DSQRT(PI/ARG)*DERF(DSQRT(ARG))/2.0D0
      GOTO 20
C     ASYMPTOTIC VALUE FOR SMALL ARGUMENTS
10    F0=1.0D0-ARG/3.0D0
20    CONTINUE
      RETURN
      END

C*********************************************************************
C     CALCULATES THE ERROR FUNCTION ACCORDING TO A RATIONAL
C     APPROXIMATION FROM M. ABRAMOWITZ AND I.A. STEGUN,
C     HANDBOOK OF MATHEMATICAL FUNCTIONS. DOVER.
C     ABSOLUTE ERROR IS LESS THAN 1.6*10"(-7)
C     CAN BE REPLACED BY A BUILT-IN FUNCTION ON SOME MACHINES
C*********************************************************************
      FUNCTION DERF(ARG)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DIMENSION A(5)
      DATA P/0.3275911D0/
      DATA A/0.254829592D0,-0.284496736D0,1.421413741D0,
     &      -1.453152027D0,1.061405429D0/
      T=1.0D0/(1.0D0+P*ARG)
      TN=T
      POLY=A(1)*TN
      DO I=2,5
      TN=TN*T
      POLY=POLY+A(I)*TN
      ENDDO
      DERF=1.0D0-POLY*DEXP(-ARG*ARG)
      RETURN
      END

C*********************************************************************
C     CALCULATES OVERLAPS FOR UN-NORMALIZED PRIMITIVES
C*********************************************************************
      FUNCTION S(A,B,RAB2)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
```

```
      S=(PI/(A+B))**1.5D0*DEXP(-A*B*RAB2/(A+B))
      RETURN
      END

C*****************************************************************
C     CALCULATES KINETIC ENERGY INTEGRALS FOR UN-NORMALIZED PRIMITIVES
C*****************************************************************
      FUNCTION T(A,B,RAB2)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
      T=A*B/(A+B)*(3.0D0-2.0D0*A*B*RAB2/(A+B))*(PI/(A+B))**1.5D0
     &      *DEXP(-A*B*RAB2/(A+B))
      RETURN
      END

C*****************************************************************
C     CALCULATES UN-NORMALIZED NUCLEAR ATTRACTION INTEGRALS
C*****************************************************************
      FUNCTION  V(A,B,RAB2,RCP2,ZC)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
      EPSLON=0.00D0
      V=2.0D0*PI/(A+B)*F0((A+B)*RCP2)*DEXP(-A*B*RAB2*EPSLON/(A+B))
      V=-V*ZC
      RETURN
      END

C*****************************************************************
C     CALCULATES TWO-ELECTRON INTEGRALS FOR UN-NORMALIZED PRIMITIVES
C     A,B,C,D ARE THE EXPONENTS ALPHA,BETA, ETC.
C     RAB2 EQUALS SQUARED DISTANCE BETWEEN CENTER A AND CENTER B. ETC.
C*****************************************************************
      FUNCTION TWOE(A,B,C,D,RAB2,RCD2,RPQ2)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DATA PI/3.1415926535898D0/
      TWOE=2.0D0*(PI**2.5D0)/((A+B)*(C+D)*DSQRT(A+B+C+D))
     &      *F0((A+B)*(C+D)*RPQ2/(A+B+C+D))
     &      *DEXP(-A*B*RAB2/(A+B)-C*D*RCD2/(C+D))
      RETURN
      END
```

APÊNDICE F – Funções de Base do Tipo STOnG

As funções de bases representam um conjunto finito de N funções de "um elétron", que são utilizados para recriar um orbital molecular. Os orbitais representados pelas funções de base de Slater possuem parte radial conforme abaixo:

$$R(r) = Nr^{(N-1)}e^{-\zeta \cdot r}$$

Abaixo apresentamos o conjunto de funções de base utilizado nesse trabalho.

STO2G Minimal Basis

Hidrogênio

1.309756	0.430129
0.233136	0.678914

Hélio

2.432879	0.430129
0.433051	0.678914

STO3G Minimal Basis

Hidrogênio

3.425251	0.154329
0.623914	0.535328
0.168855	0.444635

Hélio

6.362421	0.154329
1.158923	0.535328
0.313650	0.444635

STO6G Minimal Basis

Hidrogênio

35.523221	0.009164
6.513144	0.049361
1.822143	0.168538
0.625955	0.370563
0.243077	0.416492
0.100112	0.130334

Hélio

65.984568	0.009164
12.098198	0.049361
3.384640	0.168538
1.162715	0.370563
0.451516	0.416492
0.185959	0.130334

APÊNDICE G – Polinômios de Ajuste

Abaixo, apresentamos uma tabela com os polinômios de ajuste e a correlação para cada base utilizada e o seu respectivo fator de blindagem. Salientamos que para efeitos de apresentação realizamos o truncamento na quarta casa decimal.

HeH^+ – STO2G		
Fator de Blindagem	**Polinômios de Ajuste**	**R^2**
0.00	$y = 0.8076-7.5719x+4.3320x^2-1.4693x^3+0.2677x^4-0.0194x^5$	1.0000
0.25	$y = 0.4363-6.5259x+3.6041x^2-0.9117x^3+0.0915x^4$	0.9999
0.50	$y = 1.1714-8.7770x+6.7321x^2-2.6118x^3+0.5181x^4-0.0414x^5$	0.9999
0.75	$y = -0.2426-4.9187x+3.1878x^2-0.8962x^3+0.0944x^4$	0.9987
1.00	$y = 0.3792-6.7529x+5.7375x^2-2.4250x^3+0.5130x^4-0.0434x^5$	0.9998

HeH^+ – STO3G		
Fator de Blindagem	**Polinômios de Ajuste**	**R^2**
0.00	$y = -0.7705-3.9205x+1.0305x^2-0.1014x^3+0.0031x^4$	0.9999
0.25	$y = 0.4438-7.1363x+4.7809x^2-1.8248x^3+0.3952x^4-0.0360x^5$	0.9999
0.50	$y = -0.4159-4.6748x+2.5467x^2-0.5944x^3+0.0533x^4$	0.9997
0.75	$y = 0.3760-6.9359x+5.4893x^2-2.1859x^3+0.4466x^4-0.0373x^5$	0.9999
1.00	$y = -0.7779-3.7699x+2.5083x^2-0.7266x^3+0.0779x^4$	0.9967

HeH^+ – STO6G		
Fator de Blindagem	**Polinômios de Ajuste**	**R^2**
0.00	$y = -0.2258-5.3602x+2.3560x^2-0.6768x^3+0.1214x^4-0.0092x^5$	0.9999
0.25	$y = -0.2667-5.1447x+2.4936x^2-0.5463x^3+0.0497x^4$	0.9999
0.50	$y = 0.6161-7.6778x+5.7963x^2-2.2796x^3+0.4747x^4-0.0409x^5$	0.9999
0.75	$y = -0.5384-4.4575x+2.7921x^2-0.7557x^3+0.0767x^4$	0.9989
1.00	$y = 0.2857-6.8923x+5.9482x^2-2.5591x^3+0.5507x^4-0.0473x^5$	0.9997

HH^+ – STO2G		
Fator de Blindagem	**Polinômios de Ajuste**	**R^2**
0.00	$y = 0.1771-2.6589x+1.1008x^2-0.2396x^3+0.0215x^4$	0.9999
0.25	$y = 0.7418-4.0683x+2.6464x^2-0.8973x^3+0.1587x^4-0.0113x^5$	1.0000
0.50	$y = 0.3858-3.1118x+1.8827x^2-0.4950x^3+0.0500x^4$	0.9998
0.75	$y = 0.6985-4.0522x+3.2249x^2-1.2590x^3+0.2505x^4-0.0202x^5$	0.9999
1.00	$y = 0.0406-2.2047x+1.4876x^2-0.4093x^3+0.0417x^4$	0.9998

HH^+ – STO3G		
Fator de Blindagem	**Polinômios de Ajuste**	**R^2**
0.00	$y = -0.0484-2.2638x+0.8666x^2-0.2301x^3+0.0412x^4-0.0032x^5$	0.9999
0.25	$y = -0.0138-2.2764x+1.0108x^2-0.2042x^3+0.0182x^4$	0.9998
0.50	$y = 0.5737-3.9025x+2.9868x^2-1.2145x^3+0.2665x^4-0.0241x^5$	0.9999
0.75	$y = 0.0223-2.2926x+1.4086x^2-0.3603x^3+0.0351x^4$	0.9997
1.00	$y = 0.6613-4.0743x+3.5619x^2-1.5127x^3+0.3243x^4-0.0280x^5$	0.9999

HH^+ – STO6G		
Fator de Blindagem	**Polinômios de Ajuste**	**R^2**
0.00	$y = -0.2128-1.9125x+0.5288x^2-0.0710x^3+0.0048x^4$	0.9999
0.25	$y = 0.6962-4.2596x+3.0856x^2-1.2475x^3+0.2728x^4-0.0243x^5$	0.9999
0.50	$y = 0.6783-4.1941x+3.2414x^2-1.3068x^3+0.2789x^4-0.0243x^5$	0.9999
0.75	$y = 0.0583-2.4179x+1.5239x^2-0.4028x^3+0.0406x^4$	0.9997
1.00	$y = 0.6142-3.9696x+3.4453x^2-1.4479x^3+0.3068x^4-0.0262x^5$	0.9999