

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Dissertação de Mestrado**

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES  
ELETRÔNICAS DOS AGLOMERADOS DE  
 $(\text{SrO})_n$**

**Autor: Luciano Fiorini Filho**

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Néspoli Nassar Pansini**

Vitória

2020

Luciano Fiorini Filho

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS  
AGLOMERADOS DE  $(\text{SrO})_n$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Néspoli  
Nassar Pansini

Vitória

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

F521e Fiorini Filho, Luciano, 1992-  
Estudo teórico das propriedades eletrônicas dos aglomerados de (SrO)<sub>n</sub> / Luciano Fiorini Filho. - 2020.  
83 f. : il.

Orientador: Fernando Néspoli Nassar Pansini.  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Cluster. 2. Energia de ligação. 3. Otimização. 4. Potencial de ionização. 5. Afinidade eletrônica. I. Pansini, Fernando Néspoli Nassar. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53

---



# "Estudo teórico da propriedades eletrônicas dos aglomerados de $(\text{SrO})_n$ "

**Luciano Fiorini Filho**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por webconferência, utilizando MConf, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

---

Prof. Dr. Fábio Arthur Leão de Souza  
(IFES)

---

Prof. Dr. Fernando Néspoli N. Pansini  
(Orientador /PPGFis)

---

Prof. Dr. Vinícius Cândido Mota  
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 03 de abril de 2020.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
FERNANDO NESPOLI NASSAR PANSINI - SIAPE 2999572  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 04/04/2020 às 15:53

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/14290?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
VINICIUS CANDIDO MOTA - SIAPE 1969881  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Física  
Programa de Pós-Graduação em Física - PPGF/CCE  
Em 04/04/2020 às 16:32

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/14295?tipoArquivo=O>

## AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, por proporcionar essa oportunidade.

A minha mãe, Rutiléia, minha tia Lucineide e minha namorada Jenifer, por me darem o apoio necessário para seguir o caminho do conhecimento.

Agradeço ao professor Fernando, por me acolher como orientando e me guiar por esse tempo de aprendizagem.

Agradeço também a meus amigos e colegas do programa PPGFis, pelas conversas distrativas e inspiradoras que aconteceram na sala dos alunos. Em especial, agradeço ao Daniel e Yago, por estarmos juntos nessa caminhada desde o primeiro período da graduação. Ainda no PPGFis, agradeço ao secretário José Carlos, que além de me guiar pela burocracia do sistema, ainda se tornou um amigo.

Ainda em tempo, agradeço ao CNPq pelo investimento em mim feito.

## RESUMO

Neste trabalho foram realizados cálculos teóricos de estrutura eletrônica para os aglomerados de  $(\text{SrO})_n$  ao nível DFT. Para todos os cálculos, foi adotado o funcional de troca e correlação B3LYP em conjunto com as bases def2-SVP e def2-TZVPP. Além dos parâmetros geométricos, foram analisadas as seguintes propriedades eletrônicas: energia de ligação, eletroafinidade, potencial de ionização, energia de segunda ordem, e o gap entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO. Essas propriedades foram calculadas com os dois conjuntos de base adotados, e os resultados obtidos apresentam apenas pequenas diferenças entre elas, não afetando o comportamento qualitativo das propriedades. Quando os dados são comparados com outros resultados teóricos disponíveis, uma boa concordância é notada. Observe-se também uma coerência entre os resultados das diversas propriedades estudadas, ou seja, a correlação entre as propriedades foi bem descrita pela metodologia proposta aqui. Dessa forma, o nível de teoria B3LYP/def2-SVP poderá ser usado em futuros cálculos com precisão aceitável e com um custo computacional relativamente baixo. Antecedendo os resultados, é apresentado uma revisão da literatura sobre o método Hartree-Fock e as bases para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Como essas duas abordagens são construídas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, uma breve introdução sobre esse tópico também é apresentada, partindo da aproximação de Born-Huang.

Palavras-Chave: cluster, DFT, B3LYP, otimização, geometria, energia, energia de ligação, potencial de ionização, afinidade eletrônica, HOMO, LUMO, *gap* HOMO-LUMO, energia de segunda ordem.



## ABSTRACT

In this work it is presented a literature revision on the Hartree-Fock method and the foundations of the Density Functional Theory (DFT). As these approaches are based on the Born-Oppenheimer approximation, it is also shown an introduction to this topic by taking the Born-Huang expansion as a starting point. In addition to the literature revision, were performed theoretical electronic structure calculations for the  $(\text{SrO})_n$  clusters at the DFT level. For all calculations, was used the B3LYP exchange and correlation functional together with the def2-SVP and def2-TZVPP basis sets. Besides the geometrical parameters, the following electronic properties were analyzed: binding energies, electron affinity, ionization potential, second-order energy, and the gap between the HOMO and LUMO energy orbital. These properties were calculated from the two adopted bases sets, and the results obtained present only small differences between them, which do not affect the qualitative behavior of the properties. By comparing the results with other theoretical values available in the literature, it is observed a good agreement. One can also note a coherence among the results of the various properties studied here, *i.e.*, the correlation among the properties was accurately described by the proposed methodology. Thus, the B3LYP/def2-SVP can be applied in future calculations with acceptable accuracy and with a low computational cost. Key-words: cluster, DFT, B3LYP, geometry, optimization, energy, binding energy, ionization potential, electron affinity, HOMO, LUMO, gap HOMO-LUMO, second order energy.

## ABREVIATURAS

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

HF - *Hartree-Fock*

Corr - *Correlação*

CI - *Configuration Interaction*

MP - *Møller-Plesset*

CC - *Coupled-Cluster*

DFT - *Density Functional Theory*

TNT-TNP-SrO-DSSC - *Célula solar "Dye-Sensitized" formada por nanotubos de  $TiO_2$  enchidas de nanopartículas de  $TiO_2$  e ainda encapadas por uma camada de óxido de estrôncio*

TNT-TNP-DSSC - *Célula solar "Dye-Sensitized" formada por nanotubos de  $TiO_2$  enchidas de nanopartículas de  $TiO_2$ .*

HK - *Hohenberg-Kohn*

KS - *Kohn-Sham*

B3LYP - *função de base introduzida por Axel Becke nos parâmetros Lee-Yang-Parr*

NWchem - *Software de química computacional*

def2-SVP - *função de base com Split valence polarization*

def2-TZVPP - *função de base com Valence triple-zeta e dois conjuntos de funções de polarização*

SDD ECP - *Stuttgart/Dresden Effective Core Potential*

HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

IP - *Ionization Potential*

EA - *Electron Affinity*

PBEsol GGA - *Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids generalized-gradient-approximation*

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Revisão Histórica . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>6</b>
2.1	Expansão de Born-Huang . . . . .	6
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	11
2.2	Método Hartree-Fock . . . . .	13
2.2.1	Equação Canônica de Hartree-Fock . . . . .	20
2.2.2	Propriedades de Ionização e Afinidade Eletrônica . . . . .	24
2.2.3	Energia de correlação . . . . .	25
2.3	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	27
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	28
2.3.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>37</b>
3.1	Introdução . . . . .	37
3.2	Cálculos dos Clusters Neutros . . . . .	39
3.2.1	Energia de Ligação . . . . .	41
3.3	Cálculos dos Íons . . . . .	47
3.3.1	Afinidade Eletrônica . . . . .	47
3.3.2	Potencial de Ionização . . . . .	48
3.3.3	Explorando o Teorema de Koopmans . . . . .	50
3.3.4	<i>Gap</i> HOMO-LUMO . . . . .	54
3.3.5	Energia de Segunda Ordem . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>



# Lista de Figuras

2.1	Procedimento auto consistente usado nos cálculos DFT. . . . .	35
3.1	Representação de todas as geometrias $(\text{SrO})_n$ utilizadas para os cálculos DFT com funcional B3LYP . . . . .	39
3.2	Imagem comparativa das geometrias antes e depois da otimização via DFT com nível de cálculo B3LYP/def2-SVP. . . . .	40
3.3	Energia total de ligação ( $T_{be}$ ) dada em eV e calculada com nível B3LYP/def2-SVP e linearizada por uma função $L(n)$ . Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . . . . .	43
3.4	Energia de ligação (BE) em eV com base def2-SVP comparada com a função tendência proveniente da linearização da energia total de ligação ( $T_{be}$ ). Sendo "N" o tamanho do <i>cluster</i> . . . . .	45
3.5	Energia de ligação (BE) em eV com bases def2-SVP e def2-TZVPP plotadas juntamente com o trabalho de Bawa e colaboradores usando B3LYP com base dunning double-Z para O e SSD ECP para Sr. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . . . . .	46
3.6	Comparação entre os valores de afinidade eletrônica (EA) em eV para as bases def2-SVP e def2-TZVPP, calculados com funcional B3LYP. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . . . . .	48
3.7	Comparação entre as bases def2-SVP e def2-TZVPP para valores do potencial de ionização (IP) em eV calculados com funcional B3LYP. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . . . . .	49
3.8	Comparação entre valores de potencial de ionização e HOMO em eV para a base def2-SVP. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . Com Delta médio entre as curvas de 1,17eV. . . . .	51

3.9	Comparação entre valores de afinidade eletrônica e LUMO em eV para a base def2-SVP. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . Com Delta médio entre as curvas de 0,74eV. . . . .	52
3.10	Comparação entre valores de potencial de ionização e HOMO em eV para a base def2-TZVPP. Sendo <i>E</i> a energia e "n" o tamanho do <i>cluster</i> . Com Delta médio entre as curvas de 1,17eV . . . . .	52
3.11	Comparação entre valores de afinidade eletrônica e LUMO em eV para a base def2-TZVPP. Sendo <i>E</i> a energia e "n" o tamanho do <i>cluster</i> . Com Delta médio entre as curvas de 0,72eV . . . . .	53
3.12	Comparação entre os valores do <i>gap</i> HOMO-LUMO em eV de ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . . .	55
3.13	Comparação entre os valores da energia de 2 <sup>a</sup> ordem de ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP, em eV. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . 56	
3.14	Comparação das energias de 2 <sup>a</sup> ordem deste trabalho com nível de cálculo B3LYP/def2-TZVPP, com o trabalho de Escher e colaboradores calculado com DFT usando o funcional de troca e correlação PBEsol, em eV. Sendo "n" o tamanho do <i>cluster</i> . . . . .	57

# Lista de Tabelas

3.1	Energia em Hartree dos átomos de Sr e O por si só, usando níveis de teoria B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP. . . . .	41
3.2	Energia total de ligação ( $T_{be}$ ) em eV para os <i>clusters</i> de $(\text{SrO})_n$ usando nível de teoria B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP. . . . .	42
3.3	Energia de ligação em eV para os <i>clusters</i> de $(\text{SrO})_n$ usando nível de cálculo B3LYP/def2-SVP. . . . .	44
3.4	Afinidade eletrônica em eV dos <i>clusters</i> $(\text{SrO})_n$ , usando nível de cálculo B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP. . . . .	47
3.5	Potencial de ionização em eV dos <i>clusters</i> $(\text{SrO})_n$ usando nível de cálculo B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP. . . . .	49
3.6	Valores de HOMO e LUMO em eV com nível de cálculo B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP. . . . .	51
3.7	<i>Gap</i> HOMO-LUMO em eV para ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP. . . . .	54
3.8	Tabela de energia de 2ª ordem ( $\Delta E$ ) em eV para ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP, calculadas sobre os valores de energia encontrados com funcional B3LYP. . . . .	56



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Revisão Histórica

O começo do século 20 foi marcado por avanços na física em geral, principalmente na década de vinte, onde se abriram novos caminhos para a ciência mundial. Em especial, destacamos a formulação da física quântica com a explicação de efeitos como a radiação de corpo negro, o efeito fotoelétrico [1] e o efeito Compton [2], com a natureza quantizada da energia. Entre 1925 e 1926, tivemos a formulação da teoria quântica completa feita por Heisenberg [3] e Schrödinger [4–8], de maneira independente, mas com completa coerência entre os dois pontos de vista. Esses avanços da física quântica criaram um campo fértil para desenvolvimentos diversos. Um destes seria a proposição de um método do campo auto consistente para calcular de forma aproximada a função de onda e a energia de sistemas básicos. Hartree procurou resolver a equação de Schrödinger independente do tempo de muitos-corpos a partir de princípios físicos fundamentais, esse método ficou conhecido como método de Hartree [9–12].

Em 1928 John C. Slater [13] e J. A. Gaunt [14] mostraram, independentemente, que o método de Hartree poderia ser formulado numa base teórica mais precisa, aplicando o princípio variacional a uma função de onda tentativa como um produto de funções de partícula única. Já em 1930, Slater [15] e Vladimir Fock [16, 17], independentemente, apontaram que o método de Hartree não usava o princípio de exclusão de Pauli de maneira completa. Foi então apontado que esse problema seria sanado quando a função tentativa fosse substituída por um determinante de Slater,

que foi primeiramente usado por Heisenberg e Dirac em 1926 e satisfaziam as particularidades de um sistema composto por férmions. Como o método original de Fock se baseava fortemente na Teoria dos grupos, Hartree reformulou o método em 1935 para facilitar os cálculos.

Apesar da precisão e inovação que o método de Hartree-Fock trouxe para a área, este não foi tão bem aproveitado neste momento inicial devido as demandas computacionais muito grandes do método. Foi na década de 50, com o advento de computadores eletrônicos que o método começou a ser devidamente explorado, já que antes disso era aplicado somente a átomos com simetrias esféricas e outras aproximações que permitiam ser possíveis as soluções manuscritas. Mesmo assim, as soluções para átomos de médio porte, ou moléculas pequenas, não eram factíveis.

Após o desenvolvimento da ciência computacional e grande exploração do método de Hartree-Fock, a parte não contabilizada da energia passou a ser o próximo desafio do método. Mais precisamente, a energia Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) encontrada é cerca de 99% da energia total do sistema alvo. Essa precisão não incomodava a ciência enquanto o método era amplamente usado, mas passou a fazer diferença quando se precisava de energias cada vez mais finas para descrever fenômenos químicos. Os 1% restantes são chamados de energia de correlação, e matematicamente podemos definir como a diferença entre a energia exata do sistema e a energia Hartree-Fock,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (1.1)$$

Apesar de haver uma contribuição da limitação do conjunto de funções de base usados para descrever a função de onda, dado a necessidade do compromisso entre precisão e custo computacional, essa energia de correlação é basicamente proveniente da negligencia da interação entre elétrons em orbitais distintos no método de Hartree-Fock, que é dada pelo uso de somente um determinante de Slater para descrever o sistema como um todo. Partindo da necessidade de admitir essa porção de 1% da energia total, métodos mais robustos foram surgindo, em parte usando os avanços alcançados pelo método Hartree-Fock, ou partindo para abordagens totalmente diferentes.

Primeiramente podemos citar o método de interação de configuração (CI) [18, 19], que usa um conjunto completo de determinantes de Slater para descrever

a função de onda. Esse conjunto é composto por uma contribuição majoritária do determinante Hartree-Fock (HF) somado à contribuições menores de determinantes excitados de forma simples, dupla, tripla, e assim por diante. Dessa maneira, o CI pode contabilizar por completo a energia de correlação, mas essa configuração é impossível para a grande maioria dos sistemas. Levando em conta o compromisso entre precisão e custo computacional, essa combinação de determinantes de Slater é truncada em um nível adequado para a precisão do cálculo, assim como o conjunto de funções de base, tornando esse método muito mais custoso computacionalmente que o método Hartree-Fock.

Outros métodos possíveis para cálculos eletrônicos correlacionados são o *Møller-Plesset* (MP) e *Coupled-Cluster* (CC). No caso do método MP, a atuação segue uma abordagem perturbativa para o resgate da energia de correlação. Já o CC, usa a separação do sistema em *clusters* menores de elétrons, que são tratados separadamente e então unidos para representar o sistema inteiro.

Usando o MP como exemplo, podemos entender as vantagens e desvantagens de métodos desse tipo. Começamos com uma breve explicação, onde podemos dividir o método MP em determinados graus, dependentes do nível de perturbação levado em conta para a pretendida precisão dos cálculos. MP0, representa a soma das energias dos orbitais e juntamente com MP1 representam a mesma quantidade de energia vinda do método Hartree-Fock.

$$E(MP0) + E(MP1) = E(HF). \quad (1.2)$$

Portanto, a energia de correlação só começará a se fazer presente a partir de perturbações de segunda ordem. Então, no cálculo MP2, temos a primeira contribuição da correlação eletrônica, com uma estimativa de que seja contabilizado cerca de 80% a 90%.

Apesar de serem métodos também correlacionados, CC e MP continuam tendo um número elevado de integrais à serem resolvidas, o que mantém um esforço computacional alto e que cresce exponencialmente a medida que o número de átomos do sistema aumenta. Então, para sistemas maiores, como os que estamos focando nesse trabalho, estes métodos se tornam inviáveis.

Para estudar os *clusters* de  $(\text{SrO})_n$  que são objetivos desse trabalho, precisaríamos de uma metodologia mais prática que fornecesse um resultado satisfatório

em relação ao comprometimento computacional feito. Diante disso, escolhemos trabalhar com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [20, 21], que aborda o problema eletrônico ainda de outra forma, usando agora a função densidade eletrônica como variável para os operadores que compõem o Hamiltoniano do sistema, os transformando em funcionais. Dessa maneira, o número e o tipo de integrais envolvidas se simplificam, sendo este o principal responsável pela melhora no processamento computacional. Além da rapidez adquirida, a metodologia DFT também introduz uma maneira funcional de resgatar a energia de correlação, com os funcionais de troca e correlação. Com o avanço da DFT, foram desenvolvidos funcionais cada vez melhores para resgatar essa energia nas mais diversas situações de cálculos. A partir de 1970, a DFT já trazia resultados bons para a área de física do estado sólido, onde os valores não precisavam ser tão precisos quando comparados com a demanda exigida para cálculos na área de química quântica, que começou a usar a teoria por volta de 1990.

Não existe uma definição trivial de *Clusters*. Com simplicidade, podemos dizer que *clusters* são aglomerados de átomos ou moléculas escaláveis com o tamanho, usando a repetição de blocos básicos para a formação de uma estrutura maior. É o estágio intermediário de crescimento de determinado composto entre os tamanhos molecular e cristal, definido com ousadia como  $X_n$  ( $3 \leq n \leq 10^{5-7}$ ). Esses limites de tamanho são difíceis de serem determinados, já que a química permite uma infinidade de caminhos para os mais variados compostos.

No próximo capítulo deste trabalho, faremos toda a revisão bibliográfica da teoria necessária para o entendimento da metodologia aplicada. Começaremos por descrever a aproximação de Born-Oppenheimer, onde existe um desacoplamento do problema nuclear do eletrônico. Em seguida, atacaremos o problema eletrônico com a Teoria de Hartree-Fock, onde existe o primeiro contato com as funções de ondas de muitos elétrons formadas por funções spin-orbitais de elétrons únicos, e veremos que há uma falha na teoria ao não tratar corretamente a interação entre elétrons e portanto havendo uma subestimação da energia, sendo faltante a chamada energia de correlação.

Dedicaremos a terceira parte do segundo capítulo à Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que é a metodologia aplicada nesse trabalho e é uma das abor-

dagens que cuida de contabilizar a energia de correlação. Além disso, é acurada o suficiente e rápida computacionalmente, o que a torna uma boa candidata para o objetivo pretendido.

No terceiro capítulo, apresentaremos todo o corpo da pesquisa feita no período do trabalho sobre os *clusters* de óxido de estrôncio, contaremos com o uso do software NWChem [22], para obter conjuntos de dados sobre afinidade eletrônica, potencial de ionização, energia de ligação e outros, gerando alguns gráficos que caracterizarão qualidades dos *clusters* estudados e possibilitaram comparações com trabalhos já publicados. Já no quarto capítulo, concluiremos o trabalho com perspectivas futuras para os dados e possíveis próximos cálculos.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Expansão de Born-Huang

Para qualquer sistema com um determinado número de átomos, o Hamiltoniano não relativístico pode ser escrito levando em conta as energias cinéticas dos elétrons e núcleos e os potenciais de interação eletrostáticos entre todos os componentes desse dado sistema.

Para sistemas com mais de dois corpos que interagem entre si, a solução da equação de Schrödinger se torna impossível de maneira analítica. Dessa forma, o Hamiltoniano precisa de algumas aproximações para que a solução de tais sistemas mais complexos seja possível.

Dado o Hamiltoniano para um sistema molecular qualquer:

$$H_{tot} = T_n + H_{el}, \quad (2.1)$$

onde,

$$H_{el} = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}. \quad (2.2)$$

O Hamiltoniano está escrito no referencial do laboratório, com os termos de energia cinética ( $T_e$ ) e potenciais coulombianos de interação entre núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ), elétron-elétron ( $V_{ee}$ ) e núcleo-elétron ( $V_{ne}$ ), que de agora em diante, serão comprimidos em  $V$

$$V = V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}. \quad (2.3)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser reescrita então

como,

$$H_{tot}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.4)$$

ou,

$$\langle\Psi|T_n + H_{el} - E|\Psi\rangle = 0. \quad (2.5)$$

Explicitando os termos do Hamiltoniano para nos familiarizarmos, teremos,

$$T_n = \sum_{A=1}^M \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (2.6)$$

$$H_{el} = T_{el} + V(r, R), \quad (2.7)$$

onde,

$$T_{el} = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.8)$$

$$V(r, R) = - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.9)$$

Analisando os termos acima, nota-se elétrons e núcleos sendo descritos por uma função de onda única (2.1), mas não é difícil admitir que o movimento eletrônico pode ser considerado muito mais "rápido" que o movimento nuclear. Isso indica que pode ser admitido a separação da função de onda  $\Psi$  em uma função eletrônica e outra nuclear. Porém, apesar dessa separação, devemos ainda ter um movimento eletrônico ao redor da posição nuclear, o que nos aponta uma dependência paramétrica da parte eletrônica para a parte nuclear.

Para uma posição  $\vec{R}$  qualquer dos núcleos, ficamos com o seguinte problema eletrônico,

$$\langle\Phi|H_{el} - E_{n(el)}(\vec{R})|\Phi\rangle = 0. \quad (2.10)$$

Consideramos agora a parte eletrônica desse problema já solucionada, ou seja, o Hamiltoniano eletrônico já possui autovalores ( $E_{el}$ ) e autovetores ( $\Phi_n$ ) definidos. Usando então a expansão de Born-Huang,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.11)$$

em que  $\chi_n(\vec{R})$  são as funções de ondas nucleares, e  $\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})$  são nossas já conhecidas funções eletrônicas. Desse modo, a equação de Schrödinger independente do tempo

assume a seguinte forma,

$$H_{tot}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.12)$$

Substituindo a expansão de Born-Huang e passando o termo da energia para o lado esquerdo,

$$\sum_n \{H_{tot} - E\} |\chi_n(\vec{R})\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})\rangle = 0. \quad (2.13)$$

Multiplicando por um  $\langle\Phi_m|$  para aproveitar a ortonormalidade das funções eletrônicas, chegamos a seguinte expressão,

$$\sum_n \langle\Phi_m(\vec{r}, \vec{R})|H_{tot} - E|\chi_n(\vec{R})\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})\rangle_r = 0,$$

expandindo ainda o Hamiltoniano,

$$\sum_n \langle\Phi_m(\vec{r}, \vec{R})|H_{el} + T_n - E|\chi_n(\vec{R})\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})\rangle_r = 0,$$

e agora separando os produtos,

$$\sum_n \{ \langle\Phi_m|H_{el}|\chi_n\Phi_n\rangle_r + \langle\Phi_m|T_n|\chi_n\Phi_n\rangle_r - \langle\Phi_m|E|\chi_n\Phi_n\rangle_r \} = 0. \quad (2.14)$$

Recordando que a parte eletrônica é assumida como resolvida com autofunções ortonormais entre si, que  $H_{el}$  só age sobre a função eletrônica e, recordando também a forma de  $T_n$ . Usamos esses componentes na função anterior,

$$\sum_n \{ E_{n(el)}\chi_n(\vec{R})\delta_{mn} - E\chi_n(\vec{R})\delta_{mn} + \langle\Phi_m| \sum_{A=1}^M \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2 |\chi_n\Phi_n\rangle_r \} = 0. \quad (2.15)$$

Usamos a propriedade do Laplaciano,  $\nabla_R^2(\chi \cdot \Phi) = \Phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \Phi + 2\vec{\nabla}_R \Phi \cdot \vec{\nabla}_R \chi$ . A equação de Schrödinger então se torna,

$$\begin{aligned} & \sum_n E_{n(el)}\chi_n(\vec{R})\delta_{mn} - \sum_n E\chi_n(\vec{R})\delta_{mn} - \\ & \sum_n \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \langle\Phi_m| \left[ |\chi_n\rangle \nabla_A^2 |\Phi_n\rangle + |\Phi_n\rangle \nabla_A^2 |\chi_n\rangle + 2\vec{\nabla}_A |\Phi_n\rangle \cdot \vec{\nabla}_A |\chi_n\rangle \right] = 0, \end{aligned} \quad (2.16)$$

usando os deltas ( $\delta_{mn}$ ) e efetuando os produtos das funções de estado,

$$\begin{aligned} & E_{n(el)}\chi_n(\vec{R}) - E\chi_n(\vec{R}) - \\ & \sum_n \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} [\langle\Phi_m|\nabla_A^2|\Phi_n\rangle_r \chi_n + \nabla_A^2 \chi_n \delta_{mn} + 2\langle\Phi_m|\nabla_A|\Phi_n\rangle_r \nabla_A \chi_n] = 0. \end{aligned} \quad (2.17)$$



Notamos a presença dos termos que possuem cruzamento entre estados distintos. São termos não diagonais e estão ligados ao acoplamento de diferentes estados eletrônicos. Vamos então renomeá-los da seguinte forma,

$$A_{mn} = \langle \Phi_m | P_A | \Phi_n \rangle_r, \quad (2.18)$$

$$B_{mn} = \frac{1}{2} \langle \Phi_m | P_A^2 | \Phi_n \rangle_r, \quad (2.19)$$

$$P_A = i\nabla_A. \quad (2.20)$$

Retornando a equação de Schrödinger,

$$\begin{aligned} E_{n(el)}\chi_n(\vec{R}) - E\chi_n(\vec{R}) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi_n - \\ \sum_n \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left( -2B_{mn} + 2\frac{A_{mn}}{i} \frac{P_A}{i} \right) \chi_n = 0, \end{aligned}$$

que implica,

$$\begin{aligned} E_{n(el)}\chi_n(\vec{R}) - E\chi_n(\vec{R}) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi_n - \\ \sum_n \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} (-B_{mn} - A_{mn}P_A) \chi_n = 0, \end{aligned}$$

levando a,

$$\begin{aligned} E_{n(el)}\chi_n(\vec{R}) - E\chi_n(\vec{R}) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi_n + \\ \sum_n \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} (B_{mn} + A_{mn}P_A) \chi_n = 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Renomeando ainda  $C_{mn} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} (B_{mn} + A_{mn}P_A)$  e usando que,

$$T_n = \sum_{A=1}^M \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (2.22)$$

reescrevemos a equação 2.21 de maneira mais simplificada,

$$(E_{n(el)} - E + T_n)\chi_n + \sum_n C_{mn}\chi_n = 0. \quad (2.23)$$

Esse é o máximo que conseguimos sem particularizar de alguma forma nossa aproximação. Porém, podemos pensar em um sistema com uma independência entre os estados  $\Phi_n$ , ou seja, os termos  $A_{mn}$  e  $B_{mn}$  quando  $m \neq n$ , serão negligenciados em algum momento por representar o acoplamento entre estados eletrônicos distintos. Para isso vamos entender mais sobre os termos  $A_{mn}$  e  $B_{mn}$  usando a equação de Schrödinger eletrônica [23].

⇒ Para  $A_{mn}$

$$\begin{aligned}
H_{el}|\Phi_n\rangle &= E_{n(el)}|\Phi_n\rangle, \\
\langle\Phi_m|i\nabla_A \cdot (H_{el}|\Phi_n\rangle) &= \langle\Phi_m|i\nabla_A \cdot (E_{n(el)}|\Phi_n\rangle), \\
\langle\Phi_m|i\nabla_A H_{el}|\Phi_n\rangle_r + \langle\Phi_m|H_{el}i\nabla_A|\Phi_n\rangle_r &= E_{n(el)}\langle\Phi_m|i\nabla_A|\Phi_n\rangle_r, \\
(E_{n(el)} - E_{m(el)})\langle\Phi_m|i\nabla_A|\Phi_n\rangle_r &= \langle\Phi_m|i\nabla_A H_{el}|\Phi_n\rangle_r, \\
A_{mn} &= \frac{\langle\Phi_m|i\nabla_A H_{el}|\Phi_n\rangle_r}{E_{n(el)} - E_{m(el)}}. \tag{2.24}
\end{aligned}$$

⇒ Para  $B_{mn}$

$$\begin{aligned}
\langle\Phi_m|i\nabla_A \cdot (i\nabla_A H_{el}|\Phi_n\rangle + H_{el}i\nabla_A|\Phi_n\rangle) &= \langle\Phi_m|i\nabla_A \cdot (i\nabla_A E_{n(el)}|\Phi_n\rangle), \\
-\langle\Phi_m|(\nabla_A^2 H_{el}|\Phi_n\rangle - \nabla_A H_{el}\nabla_A|\Phi_n\rangle - \nabla_A H_{el}\nabla_A|\Phi_n\rangle - H_{el}\nabla_A^2|\Phi_n\rangle) & \\
= -E_{n(el)}\langle\Phi_m|\nabla_A^2|\Phi_n\rangle_r, & \\
\langle\Phi_m|\nabla_A^2 H_{el}|\Phi_n\rangle_r + 2\langle\Phi_m|\nabla_A H_{el}\nabla_A|\Phi_n\rangle_r + \langle\Phi_m|H_{el}\nabla_A^2|\Phi_n\rangle_r &= E_{n(el)}\langle\Phi_m|\nabla_A^2|\Phi_n\rangle_r, \\
(n(el) - E_{m(el)})\langle\Phi_m|\nabla_A^2|\Phi_n\rangle_r &= \langle\Phi_m|\nabla_A^2 H_{el}|\Phi_n\rangle_r + 2\langle\Phi_m|\nabla_A H_{el}\nabla_A|\Phi_n\rangle_r, \\
B_{mn} &= \frac{\langle\Phi_m|\nabla_A^2 H_{el}|\Phi_n\rangle_r + 2\langle\Phi_m|\nabla_A H_{el}\nabla_A|\Phi_n\rangle_r}{E_{n(el)} - E_{m(el)}}. \tag{2.25}
\end{aligned}$$

Vemos claramente que os termos  $A_{mn}$  e  $B_{mn}$  são dependentes da diferença de energia entre dois estados distintos. Quando citamos a independência entre os estados, queremos marcar o aumento na diferença de energia entre os estados e uma diminuição do valor final de  $A_{mn}$  e  $B_{mn}$ . Isso justifica então, a desconsideração desses termos de produtos entre diferentes funções eletrônicas para sistemas que possuem esse *gap* grande em relação a todos os outros estados. Apesar disso, os termos de  $m = n$  ainda devem ser contabilizados. Para isso, devemos considerar estados de natureza estacionária, o que tem por consequência fazer  $\Phi_n^* = \Phi_n$ . Isso deve ser suficiente para produzir resultados importantes sem muitas restrições, e nos afastar de complicações trazidas pela fase geométrica [24, 25]

Da ortogonalidade dos estados eletrônicos  $\langle\Phi_m|\Phi_n\rangle = \delta_{mn}$ , da inerticidade do operador  $P_A$  à função  $\Phi_n$  e também  $i\nabla_A\delta_{mn} = 0$  podemos escrever,

$$i\nabla_A\langle\Phi_m|\Phi_n\rangle = i\int(\Phi_m^*\nabla_A\Phi_n + \Phi_n\nabla_A\Phi_m^*)dr = 0. \tag{2.26}$$

Para  $m = n$  e somente quando  $\Phi_n^* = \Phi_n$ ,

$$i\int(\Phi_n\nabla_A\Phi_n + \Phi_n\nabla_A\Phi_n)dr = 2A_{nn} = 0. \tag{2.27}$$

Usando desse resultado, podemos calcular o termo  $B_{nn}$

$$\begin{aligned} i\nabla_A \langle \Phi_n | i\nabla_A | \Phi_n \rangle &= - \int (\nabla_A \Phi_n^* \nabla_A \Phi_n + \Phi_n \nabla_A^2 \Phi_n^*) dr = 0, \\ &- \int (\Phi_n \nabla_A^2 \Phi_n) dr = \int (\nabla_A \Phi_n^* \nabla_A \Phi_n) dr, \\ 2B_{nn} &= \int (\nabla_A \Phi_n^* \nabla_A \Phi_n) dr \neq 0. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Concluimos então que o termo  $C_{nn}$  deve ser não nulo, e deve ter a forma,

$$C_{nn} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} B_{nn}, \quad (2.29)$$

e então a equação de Schrödinger para a parte nuclear do sistema com  $m = n$  deve ser,

$$\left( E_{n(el)} - E + T_n + \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} B_{nn} \right) \chi_n = 0. \quad (2.30)$$

O termo com  $B_{nn}$  deve ser tratado como uma energia potencial produzida pela parte eletrônica do sistema, então podemos escreve-lo junto com as energias potenciais de natureza elétrica já computadas anteriormente. Deste modo,

$$U_n(R) = E_{n(el)}(R) + \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} B_{nn}. \quad (2.31)$$

Substituindo o resultado na equação anterior, encontramos a devida equação para um sistema molecular, com a parte eletrônica composta por funções estacionárias usando uma consideração de interação mínima entre os estados distintos.

$$(T_n + U_n(R) - E) \chi_n = 0. \quad (2.32)$$

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer é a princípio uma outra maneira de encarar um problema molecular, fazendo alguns compromissos que simplificam a matemática do problema. Tais compromissos não são diferentes dos que fizemos no decorrer da sessão anterior para tratar os termos não diagonais da Teoria de Born-Huang. Então vamos afirmar que a Aproximação de Born-Oppenheimer é de fato um caso particular da Teoria de Born-Huang, e nessa sessão iremos provar essa afirmação e fazer a conexão entre essas teorias.

Começamos por imaginar um sistema de átomos, onde núcleos e elétrons estão em movimento e em constante interação entre si. Afirmamos então que os elétrons são muito leves e rápidos para os padrões nucleares, e podemos passar a considerar os núcleos estáticos nesse primeiro momento. Essa afirmação leva a zero a energia cinética nuclear, e o potencial de interação núcleo-núcleo se torna constante, o que não afeta o vetor de estado do sistema que, nesse caso, podemos já chamar de vetor de estado eletrônico.

A equação de Schrödinger para esse sistema será então a equação eletrônica dada por,

$$(H_{el}^0 - E_{el}(\vec{R}_A))|\Phi(\vec{r}, \vec{R}_A)\rangle = 0, \quad (2.33)$$

Sendo notado a dependência paramétrica da função  $|\Phi\rangle$  e da energia eletrônica, pois ela será calculada para cada configuração estática nuclear.

O Hamiltoniano eletrônico é dado por,

$$\begin{aligned} H_{el}^0 &= T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}, \\ H_{el}^0 &= H_{el} + V_{nn}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde o termo  $V_{nn}$  será constante para cada configuração nuclear e não afetará a função de estado eletrônica, somente a energia eletrônica. A energia desse sistema será a soma da energia eletrônica com a constante vinda do potencial coulombiano núcleo-núcleo,

$$E_{n(el)} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (2.35)$$

De posse dessa solução para o caso de núcleo estáticos, podemos olhar o problema nuclear. Para isso, vamos assumir agora que os elétrons, que se movem muito mais rápido que os núcleos, se adaptam instantaneamente as novas posições nucleares. Isso nos diz que os núcleos sentem um potencial médio vindo da parte eletrônica que depende somente da posição internuclear  $\vec{R}$  e é intuitivo pensar que, essa energia será a energia média da função de estado eletrônica já calculada na última parte. Assim a equação de Schrödinger nuclear pode ser escrita como,

$$H_{nuc}|\chi_n(\vec{R})\rangle = E|\chi_n(\vec{R})\rangle, \quad (2.36)$$

onde,

$$H_{nuc} = \sum_{A=1}^M \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + E_{el},$$

$$H_{nuc} = \sum_{A=1}^M \frac{-1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{n(el)}. \quad (2.37)$$

A energia  $E$  da equação nuclear será a energia total do sistema, já que contabiliza tanto a parte nuclear, quanto a parte eletrônica. Então, a solução dessa equação nos entrega as últimas peças para descrever o problema por completo.

Consideramos a existência de uma base de funções eletrônicas na forma  $\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ , onde existe uma dependência paramétrica das posições nucleares e representam a solução para o operador  $H_{el}$  hermitiano. Fazemos uma expansão da função molecular sobre essa base, de maneira que os coeficientes dessa expansão são as próprias funções nucleares desconhecidas. Essa expansão, nada mais é, que a expansão de Bohn-Huang.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.38)$$

Finalmente, reescrevemos a equação de Schrödinger nuclear na Aproximação de Born-Oppenheimer como,

$$H_{nuc}|\chi_n(\vec{R})\rangle = E|\chi_n(\vec{R})\rangle,$$

ou também,

$$(T_n + E_{n(el)} - E)|\chi_n\rangle = 0. \quad (2.39)$$

Comparando então com a equação (2.32) podemos notar que quando interações entre estados são desconsideradas, ou seja, o termo  $B_{mn}$  é considerado zero, a Teoria de Born-Huang é particularizada e se transforma na abordagem da aproximação de Born-Oppenheimer. Esse efeito ocorre geralmente para o estado fundamental de diversas moléculas e para cristais não condutores.

## 2.2 Método Hartree-Fock

Após a aproximação de Born-Oppenheimer, temos um sistema molecular cujos cálculos podem ser separados entre o Hamiltoniano nuclear e eletrônico. Porém, usamos como hipótese que a parte eletrônica do problema estava resolvida, ou seja, que  $\Psi_n$  e  $E_n$  são conhecidas. A questão agora passa a ser resolver a parte eletrônica do problema para uma dada posição nuclear  $\vec{R}$ . Note que a dependência da função

de onda eletrônica é paramétrica com respeito à posição dos núcleos. Sendo assim, se  $E_{n(el)}$  é determinado para todo  $\vec{R}$ , temos que  $E_{n(el)}$  se comporta como o potencial para o movimento nuclear. Aqui, surge o conceito de superfície de energia potencial, um dos pontos mais importantes na química quântica

Começamos pela ideia de que, ao invés de tratarmos todos os elétrons com uma única função de onda, seria plausível que cada elétron fosse descrito por uma função própria, e a função total fosse montada a partir de uma certa combinação dessas funções individuais. Introduzimos assim a função para cada elétron como sendo,

$$\chi_a(\vec{x}_1) = \phi(\vec{r}_1)\alpha(1), \quad (2.40)$$

ou,

$$\chi_a(\vec{x}_1) = \phi(\vec{r}_1)\beta(1). \quad (2.41)$$

A parte espacial é representada pela função  $\phi$ , que são chamadas de orbitais moleculares, já  $\alpha(1)$  ou  $\beta(1)$  são funções que marcam o spin "up" ou "down", respectivamente. Juntas, essas funções formam o spin-orbital de cada elétron ( $\chi(\vec{x}_n)$ ), que caracteriza por completo o estado de um único elétron. Quando olhamos agora um sistema com mais de um elétron, devemos levar em conta o princípio da indistinguibilidade, já que trata-se de um sistema fermiônico. Como exemplo, podemos pensar em um sistema composto por dois elétrons, com coordenadas  $\vec{x}_1$  e  $\vec{x}_2$  respectivamente. Para montar a função  $\Psi$  desse sistema, multiplicamos os dois spins-orbitais,

$$\Psi = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2), \quad (2.42)$$

este é denominado de produto de Hartree, o qual representa um possível estado do sistema. Porém, essa função não caracteriza um conjunto completo, já que quando trocamos esses dois elétrons de posição, devemos ter uma função de onda que identifique essa mudança e ainda represente o sistema. Como uma troca de partículas num sistema de férmions deve ser antissimétrica, então a função trocada deve ter o sinal trocado.

$$\Psi = -\chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1). \quad (2.43)$$

Assim, a função final desse sistema deve ser a combinação dessas funções na forma,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1)), \quad (2.44)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  representa a normalização da função de onda.

Quando olhamos a função total, temos uma semelhança com o cálculo de um determinante em uma matriz  $2 \times 2$ . Além disso, a consequência de trocas de linhas da matriz é compatível com a troca de partículas fermiônicas numa função de estado, onde temos o sinal da função total sendo trocado. Então é natural tentar escrever a função de onda como um determinante de uma matriz, cujas entradas são os spin-orbitais.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}.$$

Observando tal exemplo, generalizamos para um sistema com  $N$  elétrons, produzindo uma matriz  $N \times N$  de spin-orbitais, cujo determinante, devidamente normalizado, deve representar a função de onda total do sistema, e é calculado da seguinte forma,

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}.$$

Essa maneira de representar a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções de maneira determinantal [21] é conhecida como determinante de Slater. Usando um operador de permutação, podemos representar a função de onda de maneira mais compacta como,

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} P_i \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \cdots \chi_N(\vec{x}_N) \}. \quad (2.45)$$

O operador permutação, fará o trabalho de contabilizar todas as configurações do dado sistema. O índice de contagem  $i$  será ligado a cada configuração, indo de 1 a  $N$ . Já  $p_i$  será o número de trocas necessárias na configuração original para atingir a configuração  $i$ , e quando  $(-1)$  é elevado a  $p_i$ , temos o sinal adequado para a permutação.

Voltamos então ao Hamiltoniano eletrônico,

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.46)$$

Observa-se dois termos com operadores de 1 elétron, sendo esses o operador de energia cinética ( $\nabla_i^2$ ) e o termo de interação coulombiana entre elétron e núcleo

( $r_{iA}$ ). Além deles, temos o termo de interação inter-eletrônica, com  $r_{ij}$  que faz referência a dois elétrons. Vamos então começar por separar o Hamiltoniano com base nessas duas naturezas na forma,

$$H = O_1 + O_2, \quad (2.47)$$

onde,

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.48)$$

sendo,

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.49)$$

e

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.50)$$

Vamos agora calcular o valor esperado do Hamiltoniano para solucionar a equação de Schrödinger eletrônica. Como separamos o mesmo, vamos calcular o valor esperado para cada componente dele, e a soma desses valores será o valor esperado correspondente de  $H$ .

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | h(1) + h(2) + \dots + h(N) | \Psi_0 \rangle. \quad (2.51)$$

Como os elétrons são indistinguíveis, então o valor esperado de cada  $h(i)$  deve ser igual ao valor esperado de cada  $h(j)$ . Sendo assim,

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = N \langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle, \quad (2.52)$$

e quando substituimos a função de onda  $\Psi_0$ , temos,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = & N \times \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ & \times \langle P_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | h(1) | P_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Além disso, usando a ortogonalidade das funções spin-orbitais,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \delta_{ab}, \quad (2.54)$$

observamos que os operadores permutação, trocaram o posicionamento dos elétrons nos spin-orbitais, e isso faz as integrais de produtos internos resultem em zero para todos os casos onde as permutações ocasionarem funções de onda diferentes. Dessa



maneira, só teremos um resultado distinto de zero, quando as permutações levarem a mesma função, ou seja,  $P_i = P_j$ . Neste caso,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle &= N \times \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{2p_i} \\ &\times \langle P_i \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) | h(1) | P_i \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) \rangle, \end{aligned} \quad (2.55)$$

que por sua vez se reduz à,

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle. \quad (2.56)$$

Para minimizar o peso da notação, vamos definir,

$$\langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle = \langle a | h | a \rangle. \quad (2.57)$$

Dessa maneira,

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle. \quad (2.58)$$

Agora calculamos o valor esperado do operador  $O_2$ .

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \cdots | \Psi_0 \rangle. \quad (2.59)$$

Como os elétrons são tratados como partículas indistinguíveis temos:

$$\langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{13}} | \Psi_0 \rangle = \cdots \quad (2.60)$$

Contabilizando todos os elétrons sem repetir os termos onde os índices são trocados teremos,

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.61)$$

substituindo a equação de onda,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \langle P_i \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) | \frac{1}{r_{12}} | P_j \chi_1(1) \chi_2(2) \cdots \chi_N(N) \rangle. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Percebe-se que o operador computado só envolve os elétrons 1 e 2, dessa forma, os outros elétrons devem permanecer nos mesmos spin-orbitais para que os produtos internos entre as funções não deem zero. Já para os elétrons 1 e 2, temos duas opções. Uma delas, é o elétron 1 no spin-orbital  $\chi_1$  e o elétron 2 no spin-orbital  $\chi_2$ . A outra opção seria a troca de elétrons, ou seja, elétron 2 em  $\chi_1$  e elétron 1 em  $\chi_2$ .

Fazendo a contagem das possíveis combinações para os produtos internos, temos que,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle &= (N-2)! \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{N!} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \\ &\times \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle, \end{aligned}$$

onde  $(N-2)!$  é resultado do rearranjo dos elétrons 3, 4, ...,  $N$ .

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle. \quad (2.63)$$

Usando a mesma notação aplicada em  $O_1$ , podemos reescrever a equação anterior como,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | (ab - ba) \rangle, \\ \langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab - ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle \}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Tendo os valores esperados das partes do Hamiltoniano eletrônico, vamos unir os resultados (2.58) e (2.64) e compor a equação eletrônica.

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle - \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle \}. \quad (2.65)$$

A partir de agora, devemos atacar diretamente os spins-orbitais para encontrar as equações de autovalores e então poder quantificar os produtos internos da equação anterior. Vamos então usar o princípio variacional para calcular tais valores, partindo de uma  $\Psi_{exata}$  que descreve perfeitamente o sistema e consequentemente possui o menor valor de energia. Assim,

$$\langle \Psi_{exata} | H | \Psi_{exata} \rangle = E_{exata}. \quad (2.66)$$

Partindo da (2.65) devemos escolher uma função  $\Psi_0$  que minimize a energia. Neste caso, escolhamos uma função do tipo spin-orbital que é a forma com que o método descreve o estado eletrônico. Encaramos a energia como um funcional  $E[\chi]$ . Assim,

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \{ \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ab \rangle - \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle \}. \quad (2.67)$$

Além disso, forçamos que as funções spin-orbitais continuem ortonormais entre si para mantermos as propriedades de autofunção eletrônica.

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (2.68)$$

Para a minimização do funcional energia, vamos utilizar a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, que consiste em minimizar o seguinte funcional,

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}), \quad (2.69)$$

onde os coeficientes  $\epsilon_{ba}$  são os multiplicadores de Lagrange. Forçamos que  $L[\chi]$  seja real. Isso implica que o ultimo termo também deva ser real, o que nos leva a conclusão que o bra-ket entre  $\chi_a$  e  $\chi_b$  deve também ser real, ou seja,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle^* = \langle \chi_a | \chi_b \rangle. \quad (2.70)$$

Como consequência, temos ainda uma conclusão sobre a natureza do multiplicador de Lagrange, onde

$$\epsilon_{ab}^* = \epsilon_{ba}. \quad (2.71)$$

Dessa maneira, os multiplicadores de Lagrange constituem uma matriz hermitiana.

Em seguida, deduziremos a equação de Hartree-Fock, que tem como solução os spin-orbitais que minimizam  $L[\chi]$ . Para isso, precisamos deduzir uma pequena variação do funcional  $L$ , que pode ser escrita conforme a seguinte expressão [21],

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_a^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta \chi_a \rangle + \sum_{a,b}^N \{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_a \chi_b \rangle \\ & - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \delta \chi_b \chi_a \rangle \} - \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Sabendo que  $h$  e  $\frac{1}{r_{12}}$  são operadores hermitianos, e ainda usando (2.71), podemos reescrever  $\delta L$  como

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_a^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b}^N \{ \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \} \\ & - \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Definindo a integral de coulomb  $\mathcal{J}_b$  e integral de troca  $\mathcal{K}_b$  como sendo,

$$\mathcal{J}_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \rangle \chi_a(1), \quad (2.74)$$

e

$$\mathcal{K}_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \rangle \chi_b(1), \quad (2.75)$$

podemos reescrever  $\delta L$  colocando em evidência os termos  $\langle \delta\chi_a(1) |$ , como

$$\delta L = \sum_a \langle \delta\chi_a | \left\{ \left[ h(1) + \sum_b [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] |\chi_a(1)\rangle - \sum_b \epsilon_{ba} |\chi_b(1)\rangle \right\} + \text{complexo conjugado.} \quad (2.76)$$

Agora fica claro que, se  $\delta\chi_a$  é arbitrário e  $\delta L = 0$ , devemos exigir que o termo entre chaves seja zero.

$$\left\{ \left[ h(1) + \sum_b [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] |\chi_a(1)\rangle - \sum_b \epsilon_{ba} |\chi_b(1)\rangle \right\} = 0, \\ \left[ h(1) + \sum_b [\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] |\chi_a(1)\rangle = \sum_b \epsilon_{ba} |\chi_b(1)\rangle. \quad (2.77)$$

Essa equação acima é chamada de equação de Hartree-Fock, e o termo entre colchetes é chamado de operador de Fock, que é composto por três termos distintos.  $h(1)$  é o hamiltoniano do sistema de um elétron, composto pela energia cinética e pela interação dos núcleos com esse elétron 1. Já  $\mathcal{J}_b(1)$  é chamada de integral de coulomb, que consiste no cálculo coulombiano entre o elétron 1 e os outros  $N - 1$  elétrons do sistema. Por fim,  $\mathcal{K}_b(1)$  é chamado de integral de troca, que não é ligado à um efeito clássico, mas sim, resultado da introdução do spin nas funções que caracterizam os elétrons.

A equação de Hartree-Fock pode ser escrita de maneira simples, como,

$$f(1)|\chi_a(1)\rangle = \sum_b^N \epsilon_{ba} |\chi_b(1)\rangle \quad (2.78)$$

Nessa forma, a equação de Hartree-Fock ainda não é uma equação de autovalor, já que as funções  $\chi_a$  e  $\chi_b$  são diferentes entre si.

## 2.2.1 Equação Canônica de Hartree-Fock

O próximo passo para essa formulação seria tornar essa equação uma equação de autovalor, com uma escolha apropriada das funções de spin-orbitais.

Podemos pensar em um novo conjunto de funções  $\chi'_a$ , que é gerado usando uma operação unitária no conjunto de funções  $\chi_b$

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}. \quad (2.79)$$

Esse tipo de operação mantém a ortonormalidade das funções originais e também relaciona as matrizes das dos spin-orbitais  $A'$  e  $A$  da seguinte maneira,

$$A' = AU = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ U_{N1} & U_{N2} & \cdots & U_{NN} \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

$$= \begin{pmatrix} \chi'_1(1) & \chi'_2(1) & \cdots & \chi'_N(1) \\ \chi'_1(2) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi'_1(N) & \chi'_2(N) & \cdots & \chi'_N(N) \end{pmatrix}.$$

Precisamos de fato do determinante da matriz  $A'$  para calcular a função  $\Psi$ , então podemos usar a propriedade do determinante,

$$\det(AB) = \det(A)\det(B).$$

Dessa forma,

$$\det(A') = \det(U)\det(A),$$

e como  $U$  é uma matriz unitária, seu determinante será  $\det(U) = e^{i\phi}$ . Então, a diferença entre a função de onda eletrônica composta por  $\chi_i$  e a composta por  $\chi'_j$  pode ser dada pela relação,

$$|\Psi'_0\rangle = \det(U)|\Psi_0\rangle, \quad (2.81)$$

que mostra como a função de onda eletrônica é representada com sucesso pelos novos spin-orbitais, já que a natureza física não será alterada pela multiplicação de um fator de fase. Como escrevemos nossas funções spin-orbitais de maneira diferente, devemos entender como os componentes do operador de Fock e como o multiplicador de Lagrange  $\epsilon_{ba}$  se comportam. Para isso, recordamos que no operador de Fock a dependência da função spin-orbital está no termo de Coulomb e o termo de troca. Começamos então pela análise do termo de Coulomb. Com as funções transformadas, o termo de Coulomb pode ser escrito como,

$$\sum_a \mathcal{J}'_a(1) = \sum_a \langle \chi'_a(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi'_a(2) \rangle, \quad (2.82)$$

$$\sum_a \mathcal{J}'_a(1) = \sum_{bc} \left[ \sum_a U_{ab}^* U_{ac} \right] \langle \chi'_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi'_c(2) \rangle,$$

já que,

$$\sum_a U_{ab}^* U_{ac} = (UU^\dagger)_{cb} = \delta_{cb},$$

temos o atestado da invariância do termo de Coulomb

$$\sum_a \mathcal{J}'_a(1) = \sum_b \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \rangle = \sum_b \mathcal{J}_b(1). \quad (2.83)$$

Da mesma maneira, o termo de troca terá uma relação similar com a transformação unitária, e será igualmente invariante.

$$\sum_a \mathcal{K}'_a(1) = \sum_{ab} \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \rangle = \sum_b \mathcal{K}_b(1). \quad (2.84)$$

Agora, para o multiplicador de Lagrange, que é a energia dos spin-orbitais, retornamos nas equações de Hartree-Fock,

$$f|\chi_a\rangle = \sum_b^N \epsilon_{ba} |\chi_b\rangle. \quad (2.85)$$

Multiplicamos por  $\langle \chi_c |$ ,

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_b^N \epsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \epsilon_{ca}. \quad (2.86)$$

Partindo agora de  $\epsilon'_{ab}$ ,

$$\begin{aligned} \epsilon'_{ab} &= \langle \chi'_a(1) | f(1) | \chi'_b(1) \rangle, \\ \epsilon'_{ab} &= \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \langle \chi_c(1) | f(1) | \chi_d(1) \rangle, \\ \epsilon'_{ab} &= \sum_{cd} U_{ca} \epsilon_{cd} U_{db}. \end{aligned} \quad (2.87)$$

Isso pode ser escrito na forma matricial,

$$\epsilon' = \mathbf{U}^\dagger \epsilon \mathbf{U}. \quad (2.88)$$

Como  $\epsilon$  é uma matriz hermitiana, deve existir uma transformação  $U$  que diagonalize a matriz dos coeficientes  $\epsilon$  de forma que,

$$\epsilon'_{ab} = \epsilon'_a \delta_{ab}, \quad (2.89)$$

que quando substituído na equação 2.85, implica na equação canônica,

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (2.90)$$

Essa é de fato uma equação de autovalor, e é chamada de equação de Hartree-Fock. Agora, cada spin-orbital está ligado a um coeficiente  $\epsilon_i$ , que neste momento está claro, que representa a energia ligada a cada função  $\chi_i$ . Podemos isolar  $\epsilon_i$  nas equações de Hartree-Fock, para obter a definição da energia do spin-orbitais.

$$\langle \chi_j | f | \chi_i \rangle = \epsilon_i \langle \chi_j | \chi_i \rangle = \epsilon_i \delta_{ij}, \quad (2.91)$$

$$\langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = \epsilon_i = \langle \chi_i | h + \sum_b (\mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b) | \chi_i \rangle, \quad (2.92)$$

$$\epsilon_i = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b \langle \chi_i | \mathcal{J}_b | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \mathcal{K}_b | \chi_i \rangle. \quad (2.93)$$

Lembrando da definição dos termos de Coulomb e de troca, podemos definir uma nova notação mais simples que deixará os cálculos menos poluídos daqui para frente. já que em  $\mathcal{J}_b$  e  $\mathcal{K}_b$  temos a presença de um spin-orbital  $\chi_b$ , definimos esses termos da seguinte maneira,

$$\sum_b \langle \chi_i | \mathcal{J}_b | \chi_i \rangle = \sum_b \langle ib | ib \rangle, \quad (2.94)$$

$$\sum_b \langle \chi_i | \mathcal{K}_b | \chi_i \rangle = \sum_b \langle ib | bi \rangle. \quad (2.95)$$

Não esquecendo que tanto em coulomb, quanto na troca, temos o termo de interação  $\frac{1}{r_{12}}$  embutido na notação.

Podemos reduzir ainda mais a notação. Já que o termo de troca e coulomb sempre aparecem juntos, definimos uma operação que os representa,

$$\begin{aligned} \sum_b \langle \chi_i | \mathcal{J}_b | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \mathcal{K}_b | \chi_i \rangle &= \sum_b \langle ib | ib \rangle - \sum_b \langle ib | bi \rangle, \\ \sum_b \langle ib | ib \rangle - \sum_b \langle ib | bi \rangle &= \sum_b \langle ib || ib \rangle. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Dessa maneira, podemos reescrever a energia  $\epsilon_i$ ,

$$\epsilon_i = \langle i | h | i \rangle + \sum_b \langle ib || ib \rangle. \quad (2.97)$$

Essa será a energia de cada orbital  $\chi_i$ , porém, em um sistema de  $N$  elétrons, é fato que teremos somente a ocupação dos  $N$  orbitais de mais baixa energia, e os  $K - N$  orbitais que restaram serão desocupados.

Para orbitais ocupados, a energia  $\epsilon_a$  tem uma peculiaridade, pois o termo  $\langle aa||aa \rangle$  dentro da somatória será zero. Então, a somatória pode ser dada como,

$$\epsilon_a = \langle a|h|a \rangle + \sum_{b \neq a} \langle ab||ab \rangle. \quad (2.98)$$

Já para os orbitais desocupados, esse termo de troca e Coulomb nunca aparecerá, já que a somatória em  $b$  corre sobre os estados ocupados, e  $\chi_r$  não está dentro desse conjunto. Então,

$$\epsilon_r = \langle r|h|r \rangle + \sum_b \langle rb||rb \rangle. \quad (2.99)$$

Ainda mais curioso, é o fato de termos  $N$  elétrons representados no termo de troca e Coulomb interagindo com o elétron que está em  $\chi_r$ . Ou seja, é como se o sistema tivesse passado a ter  $N + 1$  elétrons e  $\epsilon_r$  representa a energia desse elétron excitado, que é chamado de elétron virtual.

A energia total de um sistema sem elétrons excitados, claramente não pode ser a soma de todas as energias  $\epsilon_a$ , já que as interações contidas no termo de troca e Coulomb serão contadas mais de uma vez. Então, para conectar as energias  $\epsilon_a$  à energia total vamos retomar a expressão de  $E_0$ ,

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle. \quad (2.100)$$

## 2.2.2 Propriedades de Ionização e Afinidade Eletrônica

Agora, imaginamos um sistema de estado  $\Psi_0$ , onde subtraímos um elétron. Isso gera o sumiço de um dos spin-orbitais ocupados ( $\chi_c$ ) e chamamos essa nova função eletrônica de  $|^{N-1}\Psi_c\rangle$ .

Calculamos agora uma grandeza chamada de potencial de ionização ( $I$ ), definida pela diferença entre as energias do estado fundamental e do estado com um elétron a menos.

$$I = ({}^{N-1}E_c) - ({}^N E_0), \quad (2.101)$$

onde,

$${}^N E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle, \quad (2.102)$$

e,

$${}^{N-1} E_c = \sum_{a \neq c}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^N \sum_{b \neq c}^N \langle ab||ab \rangle. \quad (2.103)$$



Então,

$$\begin{aligned}
I &= \sum_{a \neq c}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^N \sum_{b \neq c}^N \langle ab||ab \rangle - \sum_a^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle, \\
I &= -\langle c|h|c \rangle - \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_{b \neq c}^N \langle ab||ab \rangle - \frac{1}{2} \sum_{a \neq c}^N \sum_b^N \langle ab||ab \rangle, \\
I &= -\langle c|h|c \rangle - \frac{1}{2} \sum_a^N \langle ac||ac \rangle - \frac{1}{2} \sum_b^N \langle cb||cb \rangle,
\end{aligned}$$

como o índice é mudo,

$$I = -\langle c|h|c \rangle - \sum_a^N \langle ac||ac \rangle. \quad (2.104)$$

A menos de um sinal, essa expressão é igual a energia do orbital  $\epsilon_c$  que discutimos anteriormente. Ou seja,

$$I = -\epsilon_c, \quad (2.105)$$

o que prova como essa energia  $\epsilon_c$  está ligada à energia de cada elétron, representando a energia do spin-orbital [18, 26].

Podemos seguir esse pensamento e calcular agora outra quantidade chamada de afinidade eletrônica ( $A$ ), que é a diferença energética do estado fundamental por um estado com um elétron a mais, ou seja, teremos o estado eletrônico  $|^{N+1}\Psi_r\rangle$  com energia dada por,

$$A = \sum_a^{N,r} \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^{N,r} \sum_b^{N,r} \langle ab||ab \rangle. \quad (2.106)$$

Calculando a diferença energética citada a cima,

$$\begin{aligned}
A &= -\langle r|h|r \rangle - \frac{1}{2} \sum_a^N \langle ar||ar \rangle - \frac{1}{2} \sum_b^N \langle rb||rb \rangle, \\
A &= -\langle r|h|r \rangle - \sum_b^N \langle rb||rb \rangle,
\end{aligned} \quad (2.107)$$

que equivale a  $-\epsilon_r$  [18, 26].

### 2.2.3 Energia de correlação

O método Hartree-Fock é um ótimo começo para a caracterização do sistema eletrônico, mas não podemos deixar de apontar que a energia HF não representa a energia exata do sistema. A parte não contabilizada da energia pelo método

de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação. Esta está relacionada ao quanto o movimento de um elétron é influenciado pela presença dos demais, e não entra na energia Hartree-Fock por termos representado o estado com somente um determinante de Slater. Essa energia pode ser escrita matematicamente como,

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}. \quad (2.108)$$

Essa fração da energia é de aproximadamente 1% da energia total, mas é crucial para a grande maioria dos estudos feitos hoje sobre sistemas moleculares.

Há maneiras de recuperar essa parte da energia com diferentes abordagens ao problema eletrônico. Podemos separar essas abordagens em "pós Hartree-Fock", que usam o HF como ponto de partida para outros cálculos que buscam incluir a energia de correlação, e outras abordagens distintas. Dentro das abordagens pós Hartree-Fock, podemos citar métodos como CI, MP e CC, que abordam esse problema de maneiras diferentes.

CI (*Configuration Interaction*) usa uma combinação de muitos determinantes de Slater, diferenciando do método de Hartree-Fock que só usa o determinante de Slater do sistema no estado fundamental. Esses muitos determinantes de Slater são formados por todas as possíveis excitações do sistema, sendo separados em determinantes de excitações simples, duplas, triplas, e assim por diante. Dado que o custo computacional para contabilizar todas essas excitações é grande, temos a possibilidade de truncar essa sequência em excitações, considerando somente excitações simples, ou simples e duplas e assim por diante, dependendo do nível de exigência dos cálculos.

O MP (*Møller-Plesset*) usa uma abordagem perturbativa em cima do método de Hartree-Fock. Essas perturbações são responsáveis por retomar a energia de correlação, já que esta é uma pequena porcentagem da energia total. Assim como o CI, podemos truncar as perturbações a nível desejado, tendo em vista que somente em perturbações de segunda ordem a correlação começa a ser considerada.

O CC (*Coupled-Cluster*), divide o sistema em pequenos aglomerados de elétrons e calcula as energias considerando estados em diferentes configurações de excitações. Da mesma maneira que o CI, quando considerado todas as possíveis excitações, o método CC se torna completo e também exige muito computacionalmente. Por isso, também se trunca as excitações, de maneira a retomar a maior

porcentagem de energia possível para o menor comprometimento computacional.

No limite de todos esses métodos, temos a retomada completa da energia de correlação. O que faria com que eles fossem suficientes para determinar a energia exata de qualquer sistema molecular. Porém, existe um porquê desses modelos não serem usados em todos os problemas moleculares. Em geral são métodos muito caros computacionalmente. Em especial os três citados, que para retomar a energia exata do sistema teriam que ser considerados em suas expansões completas, com conjuntos de funções de base infinitos. Isso os tornariam impossíveis de ser aplicadas.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Como brevemente discutido anteriormente, a energia de correlação é um fator fundamental para uma descrição precisa de muitas propriedades de sistemas moleculares. Entretanto, quando o desejo é estudar sistemas com um número relativamente grande de átomos ( $M > 20$ ), os métodos pós-HF normalmente não são usados. Isso se deve a uma limitação prática, o custo computacional aumenta consideravelmente com o número de elétrons [18]. Uma alternativa comum é tratar esses sistemas através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), um método correlacionado e com baixo custo computacional comparativamente aos métodos pós-HF.

A DFT não olha para a função de onda especificamente, usa a função densidade eletrônica como variável para definir os componentes do Hamiltoniano. Tais componentes agora são funcionais, que são usados para encontrar a energia total do sistema, o que inclui as energias de troca e correlação. A aproximação da DFT surge justamente da forma desse funcional de troca e correlação. Na prática, existe uma infinidade de funcionais que podem ser utilizados para calcular as propriedades de sistemas moleculares. Sendo assim, a correta escolha do funcional é um dos pontos mais delicados da DFT, e deve-se levar em conta as propriedades físicas e químicas de interesse. Um determinado funcional pode gerar resultados próximos dos dados experimentais para uma dada propriedade eletrônica e valores irrealistas para uma outra.

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Dado um sistema molecular de  $M$  átomos e  $N$  elétrons, a Hamiltoniana dentro da aproximação de Borh-Oppenheimer é escrita como,

$$H_{BO} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_i - r_j} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{R_A - R_B}, \quad (2.109)$$

onde podemos identificar o primeiro termo como o operador de energia cinética  $\mathbf{T}$ , o segundo como o operador ligado ao potencial externo  $\mathbf{U}$  sentido pelos elétrons, que pode ser simplificado na forma,

$$\mathbf{U} = \sum_A^M \sum_i^N \frac{-Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(r_i). \quad (2.110)$$

O terceiro termo é chamado de  $\mathbf{V}$ . Ele representa o potencial de interação Coulombiana entre elétrons, e termos não clássicos. Já o último termo, é devido a interação entre núcleos, à qual é uma constante já que não há movimento relativo entre eles.

Define-se então a densidade eletrônica  $\rho(r)$  como,

$$\rho(r) = \langle \Psi | \Psi \rangle_{r_1, r_2, \dots, r_N} = \int \dots \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (2.111)$$

onde  $\Psi$  é função de onda associada ao Hamiltoniano  $\mathbf{H}_{BO}$ . A energia total é dada pelo valor esperado do Hamiltoniano, que nesse caso é a soma dos valores esperados das diferentes interações descritas a cima.

$$E_0 = \langle \Psi | \mathbf{H}_{BO} | \Psi \rangle. \quad (2.112)$$

Onde  $\mathbf{H}_{BO}$  pode ser escrito como,

$$\mathbf{H}_{BO} = \mathbf{T} + \mathbf{V} + \sum_i^N v(r_i), \quad (2.113)$$

então,

$$E_0 = \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr. \quad (2.114)$$

Dessa forma, podemos ver que o potencial externo dado por  $v(r)$  depende densidade eletrônica, o que podemos chamar de um funcional da densidade. Isto é descrito na primeira afirmação do teorema de Hohenberg-Kohn, que diz que "A densidade

eletrônica  $\rho(r)$  do estado fundamental determina unicamente o potencial sentido pelos elétrons (a menos de uma constante aditiva)". Tal afirmação é provada via *reductio ad absurdum*, e pode ser encontrada na referência [20], fazendo a ligação unívoca entre o potencial externo, a função de onda do estado fundamental, e a densidade eletrônica do sistema. Dessa maneira, temos que

$$\mathbf{U} \iff \Psi \iff \rho. \quad (2.115)$$

Usando esse novo entendimento da univocidade entre  $v(r)$  e  $\Psi$  e  $\rho(r)$ , Hohenberg e Kohn fundamentaram a segunda afirmação do teorema que diz que "sendo aceita a existência de um funcional  $\Psi[\rho]$ , qualquer observável no estado fundamental será também um funcional da densidade eletrônica".

$$O[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \mathbf{O} | \Psi[\rho] \rangle. \quad (2.116)$$

Então, a energia para o estado fundamental pode ser dada como,

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \mathbf{H} | \Psi[\rho] \rangle = \langle \Psi[\rho] | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi[\rho] \rangle + \int \rho(r)v(r)dr. \quad (2.117)$$

Outra afirmação importante do Teorema de HK é que "se houver qualquer aproximação na densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, a energia  $E[\rho']$  obrigatoriamente deverá ser maior ou igual a energia do estado fundamental", ou seja,

$$E[\rho'] \geq E[\rho] = E_0. \quad (2.118)$$

Esse teorema pode ser encontrado na referencia [20]. Utilizando desse teorema, podemos solucionar o sistema somente conhecendo a densidade eletrônica e o potencial externo, sem utilizar explicitamente a função de onda eletrônica. Usando essa abordagem, o potencial externo na maioria das vezes pode ser facilmente determinado ou aproximado. Então, nos resta definir quem é a densidade eletrônica. Nesse caso, devemos nos assegurar de duas características importantes para a função densidade. Primeiramente, ela deve ser maior ou igual a zero e representar as  $N$  partículas do sistema, o que é chamado de N-representatividade. Isto pode ser garantido se for possível que seja obtida a partir de uma função de onda antissimétrica de  $N$  partículas, ou seja,

$$\rho(r) \geq 0, \quad (2.119)$$

$$\int \rho(r) dr = N, \quad (2.120)$$

A segunda característica é que devemos nos assegurar que essa densidade representa o potencial externo do sistema, chamamos isso de v-representatividade. Essa característica pode ser assegurada se usarmos a formulação de Levy da procura restrita. Que consiste em usarmos funções de onda ligadas a densidades testes até que se minimize o funcional  $F[\rho]$  [21],

$$F[\rho] = \langle \Psi_0 | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi \rangle. \quad (2.121)$$

Onde o índice de minimização indica o uso de funções  $\Psi$  que minimizam de fato o funcional  $F[\rho]$  e que produzem a densidade teste  $\rho$ . Retornando à equação (2.117), temos

$$E[\rho] = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \right\} = \min_{\rho} E_v[\rho]. \quad (2.122)$$

Agora o índice de minimização fora das chaves representa o teste das densidades  $\rho$ , enquanto o índice interno usa das funções de onda que produzem tal densidade. Dessa maneira, podemos observar que dada densidade pode ter correspondência com mais de uma função de onda. Dentro desse método, a v-representatividade já está inclusa, uma vez que usamos funções de onda antissimétricas e estamos minimizando uma função que tem o potencial externo como componente intrínseco. Devemos nos assegurar somente da n-representatividade, que pode ser confirmada pelas relações anteriormente discutidas.

A procura restrita de Levy [27] oferece um caminho para encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental e a devida função de onda do estado fundamental, mesmo que na formulação da DFT, ela não seja um ponto central da teoria.

### 2.3.2 Equações de Kohn-Sham

Com a procura restrita de Levy posta, ficamos dependendo de uma maneira mais correta de aproximar o valor do operador  $F[\rho]$  para ter de fato um valor mais preciso possível da densidade. Utilizando o formalismo de HK, Kohn e Sham reescrevem a equação 2.117, e evidenciam as interações coulombianas, ou seja,

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) v(r) dr, \quad (2.123)$$

onde,

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.124)$$

O termo de potencial  $\mathbf{V}$  foi desmembrado, explicitando o termo da interação eletrônica pura, e o termo de troca e correlação (*exchange and correlation*), dado por parte de  $E_{xc}[\rho]$ . Este, por sua vez, também tem parte da energia cinética residual ( $T[\rho] - T_s[\rho]$ ) não contabilizada por  $T_s$ , que representa a energia cinética de um sistema com elétrons não interagentes. Dessa forma, a ideia é fazer uma comparação com um sistema referência de elétrons que não interagem. Podemos escrever o Hamiltoniano desse sistema como,

$$H_{KS} = \frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r). \quad (2.125)$$

Para chegarmos na função de onda eletrônica desse sistema, usamos a mesma técnica já discutida na seção passada, fazendo uma função de onda a partir da combinação de produtos de Hartree. O que significa representar a função por um determinante de Slater na forma,

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \psi_2^{KS}(r_1) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_1) \\ \psi_1^{KS}(r_2) & \psi_2^{KS}(r_2) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(r_N) & \psi_2^{KS}(r_N) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_N) \end{vmatrix},$$

onde cada elétron tem uma equação de Schrödinger,

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ef}(r) \right) \psi_i^{KS} = \epsilon_i \psi_i^{KS}, \quad (2.126)$$

em que  $\psi_i^{KS}$  é a função de onda do elétron  $i$ .

Para usarmos esse sistema não interagente no nosso problema real, manipulamos o nosso potencial efetivo ( $v_{ef}$ ) para que as densidades dos sistemas (real e não interagente) sejam iguais,

$$\rho_s(r) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(r, \sigma)|^2 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r). \quad (2.127)$$

Onde a variável  $\sigma$  representa o spin eletrônico do sistema, que nesse caso consideramos de camada fechada. Nesse sistema não interagente, a energia cinética é dada por,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \psi_i^{KS} \rangle. \quad (2.128)$$

O cálculo do potencial efetivo é feito pela minimização da expressão da energia  $E_v[\rho]$  de Kohn-Shan, usando o vínculo da ortonormalidade da função de onda  $\langle \psi_i^{KS}(r) | \psi_j^{KS}(r) \rangle = \delta_{ij}$ . Consideramos  $E[\rho(r)]$ , onde

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r). \quad (2.129)$$

Expandindo o funcional de energia  $E[\rho]$  em torno de  $\rho = \rho_0$ ,

$$E[\rho] = E[\rho_0] + \int d^3r \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} \Big|_{\rho=\rho_0} [\rho(r) - \rho_0(r)] + \mathcal{O}(\delta\rho^2). \quad (2.130)$$

Dado a equação variacional, onde usamos o método dos multiplicadores de Lagrange,

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left\{ E[\rho] - \mu \left( \int d^3r \rho(r) - N \right) \right\} \Big|_{\rho(r)=\rho_0(r)} = 0, \quad (2.131)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador. Fazendo a redução da equação, chegamos na seguinte expressão,

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} \Big|_{\rho(r)=\rho_0(r)} = \mu. \quad (2.132)$$

Conclui-se que além de multiplicador,  $\mu$  é o potencial químico dos elétrons, medindo a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio. Retornando então para a equação 2.130

$$E[\rho] = E[\rho_0] + \int d^3r \mu \delta\rho + \mathcal{O}(\delta\rho^2). \quad (2.133)$$

Considerando a variação da densidade para um número fixo de partículas, temos que,

$$\int d^3r \rho(r) = \int d^3r \rho_0(r) = N_{fixo}, \quad (2.134)$$

o que de acordo com 2.129, implica em,

$$\int d^3r \delta\rho(r) = 0. \quad (2.135)$$

Dessa forma, a equação (2.133) se torna,

$$E[\rho_0 + \delta\rho] - E[\rho_0] = \mathcal{O}(\delta\rho^2). \quad (2.136)$$

Agora precisamos remontar essas energias e obter explicitamente essa diferença. De acordo com a equação 2.123, em combinação com a expressão de  $G[\rho]$  2.124, a expressão da energia é dada como,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_C[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.137)$$



onde o índice "C" indica a energia vinda das interações coulombianas, e "ext" a energia do potencial externo. Calcularemos a diferença de termo a termo dada pela equação 2.136, começando pela energia cinética com  $T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0]$ . A energia cinética é explicitamente dada como,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N n_i \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\mathbf{r} \psi_i^{*KS}(\mathbf{r}, \sigma) \nabla^2 \psi_i^{KS}(\mathbf{r}, \sigma) \quad (2.138)$$

onde  $n_i$  é uma função degrau que rege a ocupação dos orbitais. Devemos ter em mente que para cada densidade  $\rho_i$  estará conectada a uma função orbital  $\psi_i^{KS}$ , e por consequência, uma variação da densidade  $\delta\psi_i^{KS}$  ocasiona o surgimento de uma função orbital  $\delta\phi_i$ . Conhecendo essa natureza, podemos calcular a diferença entre os termos,

$$T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0] = \sum_{i,\sigma} n_i \int d\mathbf{r} \{ \delta\psi_i^{*KS} \nabla^2 \psi_i^{KS} + \psi_i^{*KS} \nabla^2 \delta\psi_i^{KS} \}. \quad (2.139)$$

Usando uma integração parcial, podemos trocar a ordem dos componentes do último termo,

$$T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0] = \sum_{i,\sigma} n_i \int d\mathbf{r} \{ \delta\psi_i^{*KS} \nabla^2 \psi_i^{KS} + \delta\psi_i^{KS} \nabla^2 \psi_i^{*KS} \}, \quad (2.140)$$

o que facilita a eliminação das derivadas neste próximo passo, usando a equação de Schrödinger 2.126,

$$\sum_{i,\sigma} n_i \int d\mathbf{r} [\epsilon_i - v_{ef}(\mathbf{r})] \{ \delta\psi_i^{*KS} \psi_i^{KS} \nabla^2 \psi_i^{KS} \}, \quad (2.141)$$

que nos leva à,

$$T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0] = \sum_{i,\sigma} n_i \int d\mathbf{r} [\epsilon_i - v_{ef}(\mathbf{r})] \{ \delta\psi_i^{*KS} \psi_i^{KS} + \delta\psi_i^{KS} \psi_i^{*KS} \} + \mathcal{O}(\delta\rho^2). \quad (2.142)$$

Retornando dos orbitais  $\psi_i^{KS}$  para as densidades  $\rho_i$ , usamos que,

$$\rho_0 = \sum_{i,\sigma} n_i |\psi_i^{KS}|^2, \quad (2.143)$$

então,

$$\rho_0 + \delta\rho = \sum_{i,\sigma} n_i (\psi_i^{KS} + \delta\psi_i^{KS})(\psi_i^{KS} + \delta\psi_i^{KS}),$$

o que implica,

$$\begin{aligned}\rho_0 + \delta\rho &= \sum_{i,\sigma} n_i \left\{ (\psi_i^{KS} \psi_i^{KS}) + (\psi_i^{KS} \delta\psi_i^{KS}) + (\delta\psi_i^{KS} \psi_i^{KS}) + (\delta\psi_i^{KS} + \delta\psi_i^{KS}) \right\}, \\ \delta\rho &= \sum_{i,\sigma} n_i \{ (\psi_i^{KS} \delta\psi_i^{KS}) + (\delta\psi_i^{KS} \psi_i^{KS}) \} + \mathcal{O}(\delta\rho^2).\end{aligned}\quad (2.144)$$

Escrevemos então  $T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0]$  em função de  $\delta\rho$ ,

$$\begin{aligned}T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0] &= \int d\mathbf{r} [\epsilon_i - v_{ef}(\mathbf{r})] \delta\rho + \mathcal{O}(\delta\rho^2), \\ T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0] &= \int d\mathbf{r} \epsilon_i \delta\rho - \int d\mathbf{r} v_{ef}(\mathbf{r}) \delta\rho + \mathcal{O}(\delta\rho^2),\end{aligned}\quad (2.145)$$

Considerando que no espaço todo o número de partículas do sistema não se altera, teremos o primeiro termo sendo zero, e finalmente, a diferença entre as energias cinéticas se torna,

$$T_s[\rho_0 + \delta\rho] - T_s[\rho_0] = - \int d\mathbf{r} v_{ef}(\mathbf{r}) \delta\rho + \mathcal{O}(\delta\rho^2).\quad (2.146)$$

Continuamos com o processo de deduzir os termos da energia total, agora atacando a energia das interações Coulombianas  $E_C$ . Dessa vez, com um processo mais simples temos,

$$E_C[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.\quad (2.147)$$

Fazendo a diferença, considerando o surgimento de termos de ordem superior e manipulando uma das integrais, temos,

$$E_C[\rho_0 + \delta\rho] - E_C[\rho_0] = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta\rho(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mathcal{O}(\delta\rho^2).\quad (2.148)$$

Para a energia vinda do potencial externo  $E_{ext}$ ,

$$E_{ext}[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}),\quad (2.149)$$

que nos dá a diferença,

$$E_{ext}[\rho_0 + \delta\rho] - E_{ext}[\rho_0] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}).\quad (2.150)$$

O potencial efetivo deve ser obtido minimizando a equação de energia total 2.123. Esta dedução está detalhada na referencia [28]. O potencial deve ser dado por

$$v_{ef}(r) = v(r) + v_C(r) + v_{xc}(r),\quad (2.151)$$

onde,

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (2.152)$$

e

$$v_C(r) = \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1, \quad (2.153)$$

sendo  $v(r)$  é o potencial externo do sistema.

Conhecendo o potencial efetivo (2.151), a densidade (2.127) e com a equação de Schrödinger para cada elétron (2.126), montamos um ciclo auto consistente de cálculo que é representado pela figura retirada da referência [21], e apresentada abaixo.

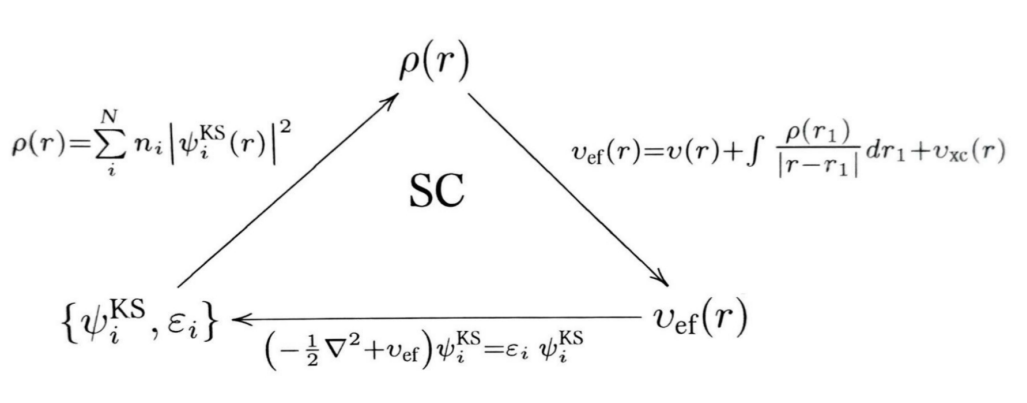


Figura 2.1: Procedimento auto consistente usado nos cálculos DFT.

Começamos escolhendo um funcional de troca e correlação  $E_{xc}$  e uma densidade chute  $\rho_1$  é desenvolvida através de informações da densidade atômica. A partir disso, calculamos o potencial efetivo  $v_{ef}$ , que pode ser usado nas equações de KS para encontrar  $\psi_i^{KS}$ . Essa por sua vez pode ser usada para encontrar outra densidade  $\rho_2$ . Agora é feita uma comparação entre as densidades  $\rho_1$  e  $\rho_2$  através das energias associadas a elas. Caso sejam consistentes, o cálculo é concluído. Caso contrário,  $\rho_2$  é usado em um novo ciclo de cálculos para encontrar uma nova densidade  $\rho_3$  que é, por sua vez, comparada a  $\rho_2$ . Esse ciclo é repetido até que a consistência entre os valores de densidade sejam atingidos.

A energia total do sistema dada na equação 2.123 pode ser escrita como,

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho]. \quad (2.154)$$

Multiplicando a equação de Schrödinger do sistema de Kohn-Sham (2.126) pelo complexo conjugado do estado  $\psi_i^{KS}$ , obtemos a seguinte equação.

$$\langle \psi_i^{KS} | \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i^{KS} \rangle + \langle v_{ef} \rangle = \epsilon_i, \quad (2.155)$$

assim,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i^{KS} \rangle = \sum_i^N \epsilon_i - \langle v_{ef} \rangle. \quad (2.156)$$

Basta agora encontrar o valor esperado de  $v_{ef}$  usando os potenciais antes vistos, como,

$$\langle v_{ef} \rangle = \langle v \rangle + \langle v_C \rangle + \langle v_{xc} \rangle, \quad (2.157)$$

substituindo os valores, temos

$$\langle v_{ef} \rangle = \int v(r) \rho(r) dr + \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int v_{xc} \rho(r) dr, \quad (2.158)$$

sendo assim, podemos escrever a energia cinética do sistema como,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \epsilon_i - \int v(r) \rho(r) dr - \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \int v_{xc} \rho(r) dr. \quad (2.159)$$

Substituindo  $T_s[\rho]$  em (2.154) e fazendo as devidas subtrações, temos como resultado a energia dada por,

$$E_v[\rho] = \sum \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) v_{xc}(r) dr. \quad (2.160)$$

Essa teoria pode ainda ter uma pequena generalização se considerarmos a polarização do spin das partículas, onde a densidade eletrônica do sistema seria dada pela soma das densidade das partículas de diferentes spins.

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r). \quad (2.161)$$

Então, as equações de Schrödinger de Kohn-Sham discriminam os spins das partículas,

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}^\sigma(r) \right) \psi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma, \quad (2.162)$$

onde  $\sigma$  representa hora  $\alpha$ , hora  $\beta$ . Já o potencial efetivo do sistema Kohn-Sham é dado por,

$$v_{ef}^\sigma(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho(r)^\sigma}. \quad (2.163)$$

Nessa generalização, sistemas onde o spin seja um fator importante para o resultado podem ser tratados. Como exemplo, podemos falar de um sistema sob ação de um campo magnético, ou do acoplamento spin-orbita.

# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1 Introdução

Neste trabalho estudaremos um dos óxidos alcalinos terrosos (*alkaline earth metal oxides*), que são disponíveis em grande escala na natureza e estão sendo cada vez mais alvos de estudos científicos [29–44]. São normalmente formados pela decomposição térmica de carbonatos correspondentes, já que são formados de metais altamente reativos e nunca encontrados naturalmente em sua forma metálica. São compostos óxidos do tipo  $(AO)_n$ , que fazem ligações fortes do tipo iônica com os oxigênios vizinhos. Essas estruturas são normalmente grandes aglomerados de átomos, com sistemas eletrônicos complexos de serem estudados com métodos pós Hartree-Fock. Nesses casos, se vê necessário o uso de metodologias como DFT, para descrever as estruturas com energias correlacionadas, de maneira que seja obtido um resultado bom sem custo computacional exagerado. Mais especificamente, temos como objetivo caracterizar um sistema constituído por um *cluster* de átomos de estrôncio (Sr) e oxigênio (O). Tais sistemas são hoje estudados para aplicações diversas, onde podemos citar como exemplo o trabalho de G. Apsana e colaboradores [45], que mostra uma natureza antibactericida para nanopartículas de aproximadamente 42 nm de (SrO), criadas a partir de reações sob micro-ondas entre nitrato de estrôncio e um extrato natural chamado Ocimum Sanctum L. Citamos também o artigo de J. G. Chen e colaboradores [46], que estuda a aplicação do óxido de estrôncio em fotocélulas como uma camada sobre nanotubos de  $(TiO_2)$  no composto TNT-TNP-SrO-DSSC, que aumenta a eficiência da transformação de energia solar para

elétrica para 5, 39 %, sobre os 4, 56 % das células sem a camada (TNT-TNP-DSSC).

No presente trabalho, usamos as estruturas provenientes do trabalho de Mingyang Chen e colaboradores [33], que estuda *clusters* de  $(\text{CaO})_n$  e fazem uso de métodos estocásticos e DFT para chegar em uma geometria otimizada, com um mínimo de energia global dentro da teoria usada. Porém, como Ca e Sr são igualmente alcalinos terrosos e vizinhos na família, podemos inferir que as estruturas gerais sejam de natureza próxima. Esse argumento é de fato suportado por trabalhos como de Bawa e colaboradores [31], que mostra como *clusters* contendo tanto Ca quanto Sr, preferem se organizar em estruturas do tipo cúbica. De posse dessas estruturas, fazemos uma substituição simples dos átomos de Ca por átomos de Sr. Usando a DFT, utilizamos o funcional de troca e correlação B3LYP [47–49], que já foi aplicado anteriormente, com sucesso, em cálculos sobre estruturas similares [31–33, 50]. Como bases, usamos def2-SVP [51–55] e def2-TZVPP [51–55]. A primeira é uma base menor, composta por uma configuração de funções no tipo [4s,3p,2d]. Já a segunda é uma base triplo zeta com mais duas funções de polarização da forma [6s,4p,3d,1f], dessa maneira, mais difusa. Além disso, usamos o potencial de caroço (*Effective Core Potential*) para os átomos de Sr, o que substitui o potencial real mais interior ao átomo por um pseudopotencial mais suave para tratar os elétrons mais internos, os quais são pouco relevantes para efeitos interatômicos. Dessa maneira, otimizamos as geometrias dos *clusters* para adequá-las aos novos átomos de Sr. A partir daí, calculamos propriedades eletrônicas de energia de ligação, potencial de ionização, afinidade eletrônica, energia dos orbitais HOMO e LUMO e energia de segunda ordem [30], com boas comparações com trabalhos antes realizados.

Usamos primeiramente a base def2-SVP, que é menos custosa computacionalmente, mas que deverá ser suficiente. Posteriormente calculamos com a base def2-TZVPP, que é mais robusta e pode ser usada para confirmar os resultados das propriedades que iremos calcular adiante. Ambas as bases são usadas em conjunto com um chamado pseudopotencial [56, 57], que simplifica os cálculos representando os elétrons mais internos, e portanto, menos interagentes, com um potencial mais suave. Este gera ainda uma função de onda também suave, que diminui a dificuldade de tratamento desses elétrons que são menos importantes para estudos que envolvem ligações químicas. Usamos isso somente nos átomos de Sr, já que possuem

muitos elétrons, e portanto existem camadas eletrônicas mais internas que podem ser consideradas inertes o suficiente para serem representadas dessa maneira.

## 3.2 Cálculos dos Clusters Neutros

A partir das geometrias otimizadas para os *clusters* de  $(\text{CaO})_n$  [33], fazemos uma simples substituição dos átomos de Ca por átomos de Sr. Dessa maneira, usamos a base def2-SVP em um cálculo DFT com funcional B3LYP para otimizar a geometria dessa estrutura de  $(\text{SrO})_n$  com base no critério de forças, onde foi assegurado que cada átomo do sistema sentia uma força residual máxima de 0.01 eV/Å, e consequentemente foi encontrada a correspondente energia minimizada. Além disso, calculamos os modos normais de vibração das estruturas, assegurando que se tratam de mínimos reais.

Conhecendo as novas geometrias de energias mínimas dadas na Figura 3.2, observamos a preferência de uma organização em estruturas cúbicas, em especial tubos cuboides ( $n = 6, 8, 10$ ), e bi-planos cuboides ( $n = 12, 16, 18$ ). Entretanto, nota-se também estruturas de formatos mais irregulares, como para  $n = 5, 7, 11, 13, 14, 17, 19$ .

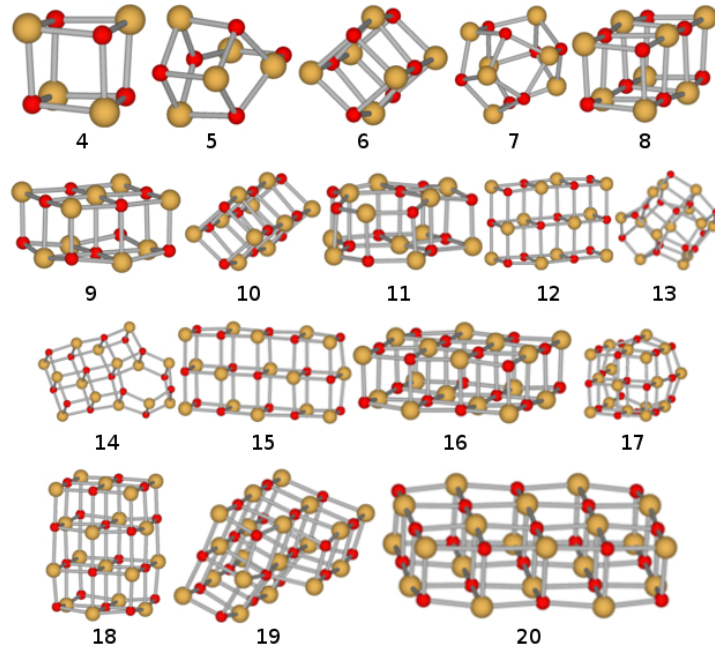


Figura 3.1: Representação de todas as geometrias  $(\text{SrO})_n$  utilizadas para os cálculos DFT com funcional B3LYP

É difícil afirmar que o cálculo de otimização representa um mínimo de energia global para esse tipo de estrutura. Primeiramente, temos um número crescente de variáveis a medida que se aumenta a quantidade de átomos dos *clusters*, que dificulta o tratamento da superfície de energia potencial. Mesmo assim, pode se pensar em um tratamento estocástico, mas essa alternativa ainda não garante que o mínimo foi alcançado, já que diferentes métodos estocásticos podem gerar mínimos distintos. Por fim, é conhecido que *clusters* com compostos metálicos possuem energias pequenas de separação entre multiplicidades de spin, sendo possível a confusão entre estados e tornando ainda mais complexa a busca. Entretanto, neste caso específico onde usamos como ponto de partida as geometrias dos *clusters*  $(\text{CaO})_n$ , estamos respaldados por alguns trabalhos ([31, 50]) que comprovam um comportamento semelhante para átomos de Ca e Sr nessa situação. Sendo assim, temos mais segurança em assumir que essas estruturas são mínimos locais de energia importantes, e são possíveis estados de acomodação para os aglomerados  $(\text{SrO})_n$ .

Para demonstrar a transformação da geometria na otimização, observamos a figura (3.2). Podemos ver um mínimo ajuste da geometria após a otimização, exemplificando como é um processo sutil.

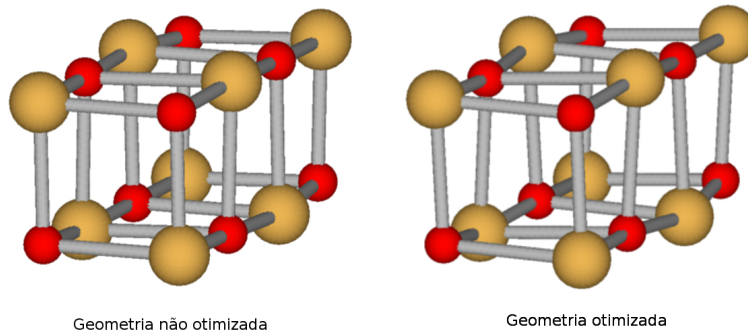


Figura 3.2: Imagem comparativa das geometrias antes e depois da otimização via DFT com nível de cálculo B3LYP/def2-SVP.

De posse das geometrias otimizadas para os *clusters*  $N = 4$  a  $N = 20$ , calculamos a mesma energia com o conjunto de base def2-TZVPP, sem que a geometria fosse novamente otimizada, devido ao custo computacional envolvido em tal empreitada.

Devemos ressaltar que não foi possível calcular a energia para o *cluster*



(SrO)<sub>17</sub>. Isso porque não houve a convergência dos cálculos para esse *cluster* específico. Não compreendemos ao certo o porquê, mas como se trata de uma estrutura grande, não pudemos investigar com mais eficiência, dado o limite computacional. Essa falha na descrição energética do (SrO)<sub>17</sub> acompanhará os resultados no decorrer desse capítulo.

### 3.2.1 Energia de Ligação

Com os valores de energias para as respectivas novas geometrias relaxadas, devemos calcular as energias dos átomos de Sr e O sozinhos para usar no cálculo da energia de ligação total ( $T_{be}$ ) e energia de ligação por átomo ( $BE$ ).

Para o cálculo dos átomos livres, usamos o mesmo nível de teoria B3LYP para ambas as bases. Tomando cuidado com o estado fundamental de cada átomo, resultando na tabela 3.2.1.

Tabela 3.1: Energia em Hartree dos átomos de Sr e O por si só, usando níveis de teoria B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP.

	def2-SVP	def2-TZVPP
Sr	-30,694	-30,704
O	-75,003	-75,097

Calculamos então a energia total de ligação fazendo uma soma de energias dos átomos de  $n$  oxigênios e  $n$  estrôncios, e fazemos a diferença pela energia do *cluster* calculado, que considera todas as ligações. Essa diferença nos resultará na quantidade de energia necessária para atomizar a estrutura.

$$T_{be} = n(E_{Sr} + E_O) - E_{(SrO)_n}. \quad (3.1)$$

Além disso, transformamos a unidade energética de Hartree para eV multiplicando pelo fator 27,2114, resultando na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Energia total de ligação ( $T_{be}$ ) em eV para os *clusters* de  $(\text{SrO})_n$  usando nível de teoria B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP.

N	def2-SVP	def2-TZVPP
4	31,484	30,910
5	38,920	38,259
6	49,052	48,090
7	57,140	56,002
8	66,801	65,423
9	75,827	74,225
10	84,504	82,722
11	93,205	91,244
12	102,975	100,718
13	110,643	108,267
14	120,277	117,657
15	130,022	127,126
16	139,549	136,405
17	145,621	-
18	157,574	154,001
19	165,278	161,570
20	176,033	172,010
40	363,119	-

Como é possível notar na tabela 3.2, calculamos também valores de energias para o *cluster* pontual  $(\text{SrO})_{40}$ . Esse cálculo foi feito com uma estrutura otimizada e proveniente do trabalho de Chen e colaboradores [34], que usou um nível de cálculo B3LYP/DZVP. Esse processo extra foi feito para que pudéssemos confirmar uma tendência de crescimento linear da energia total de ligação, e portanto, usar uma função linear para representar os pontos.

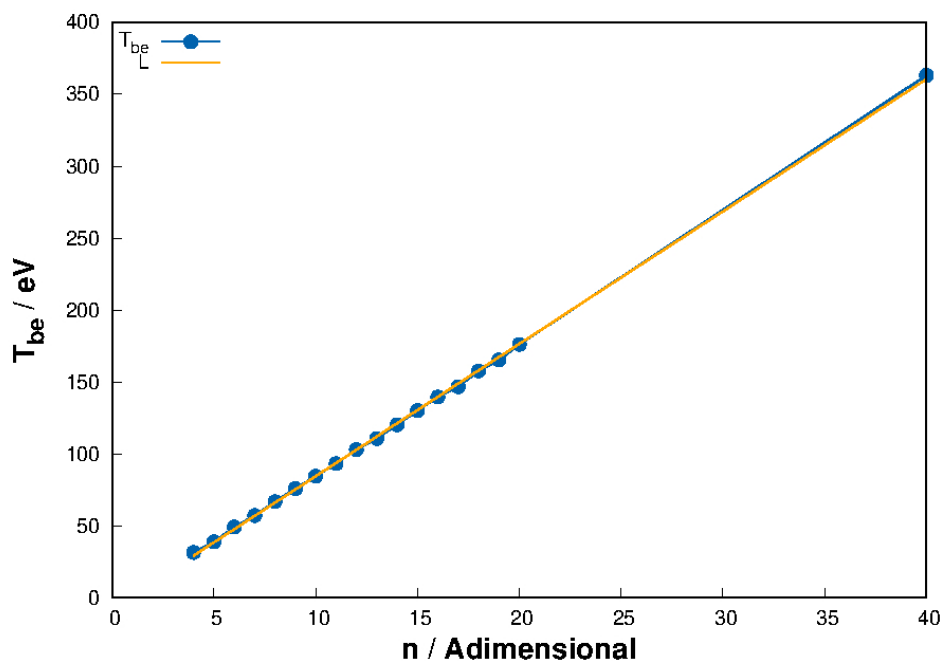


Figura 3.3: Energia total de ligação ( $T_{be}$ ) dada em eV e calculada com nível B3LYP/def2-SVP e linearizada por uma função  $L(n)$ . Sendo "n" o tamanho do *cluster*.

A equação resultante da linearização é dada por,

$$T_{be}(n) = 9.02476n - 5.59565, \quad (3.2)$$

Continuando, dividimos a equação da energia total de ligação pelo número de átomos contidos nos *clusters*. Dessa maneira, a equação que apresenta o valor de energia para cada ligação do aglomerado pode ser dada por 3.3.

$$BE = \frac{T_{be}}{2n}. \quad (3.3)$$

Resultando nas energias da tabela 3.3.

Tabela 3.3: Energia de ligação em eV para os *clusters* de  $(\text{SrO})_n$  usando nível de cálculo B3LYP/def2-SVP.

N	BE
4	3,935
5	3,892
6	4,088
7	4,081
8	4,175
9	4,213
10	4,225
11	4,237
12	4,291
13	4,256
14	4,296
15	4,334
16	4,361
17	4,313
18	4,377
19	4,349
20	4,401
25	4,438
40	4,539

Usando a equação 3.3, e a linearização da energia total de ligação 3.2, podemos escrever uma equação tendência para a energia de ligação,

$$BE = \frac{9.02476n - 5.59565}{2n}. \quad (3.4)$$

Essa tendência normalmente não é satisfeita para varias das propriedades calculadas nesse trabalho. Porém, foi notada nesses dados, o que trouxe segurança o suficiente para plotarmos a função 3.4 juntamente com os valores calculados para cada *cluster* individualmente.

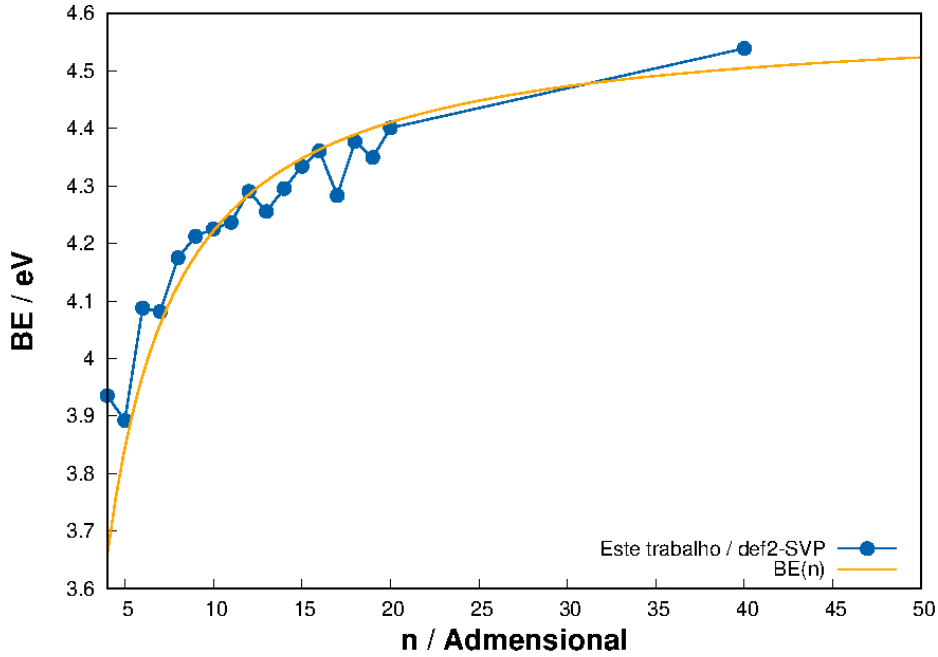


Figura 3.4: Energia de ligação (BE) em eV com base def2-SVP comparada com a função tendência proveniente da linearização da energia total de ligação ( $T_{be}$ ). Sendo "N" o tamanho do *cluster*.

Com esse gráfico, vemos que os pontos estão sempre em torno da função tendência ( $BE(n)$ ), e o cálculo posterior feito para o *cluster*  $(\text{SrO})_{40}$  confirma o comportamento da curva. Observando a equação 3.4, concluímos que para valores suficientemente grandes de  $n$  o valor da energia de ligação tende a 4.5 eV. Conhecendo esse valor, poderiam ser feitas comparações com cálculos de estruturas cristalinas da mesma natureza do *cluster* estudado, tendo em vista essa tendência da curva para um valor específico para maiores valores de  $n$ , o que indica a possível formação do cristal de  $(\text{SrO})_n$ . Porém, não foram encontrados trabalhos dessa natureza para esse tipo de estrutura específica. Comparamos ainda os dados de energia de ligação das duas bases utilizadas com o artigo de F. Bawa e I. Panas [31], que encontra algumas energias de ligação para *clusters* similares usando também o funcional de troca e correlação B3LYP, porém, com bases e pseudopotencial diferente dos utilizados aqui.

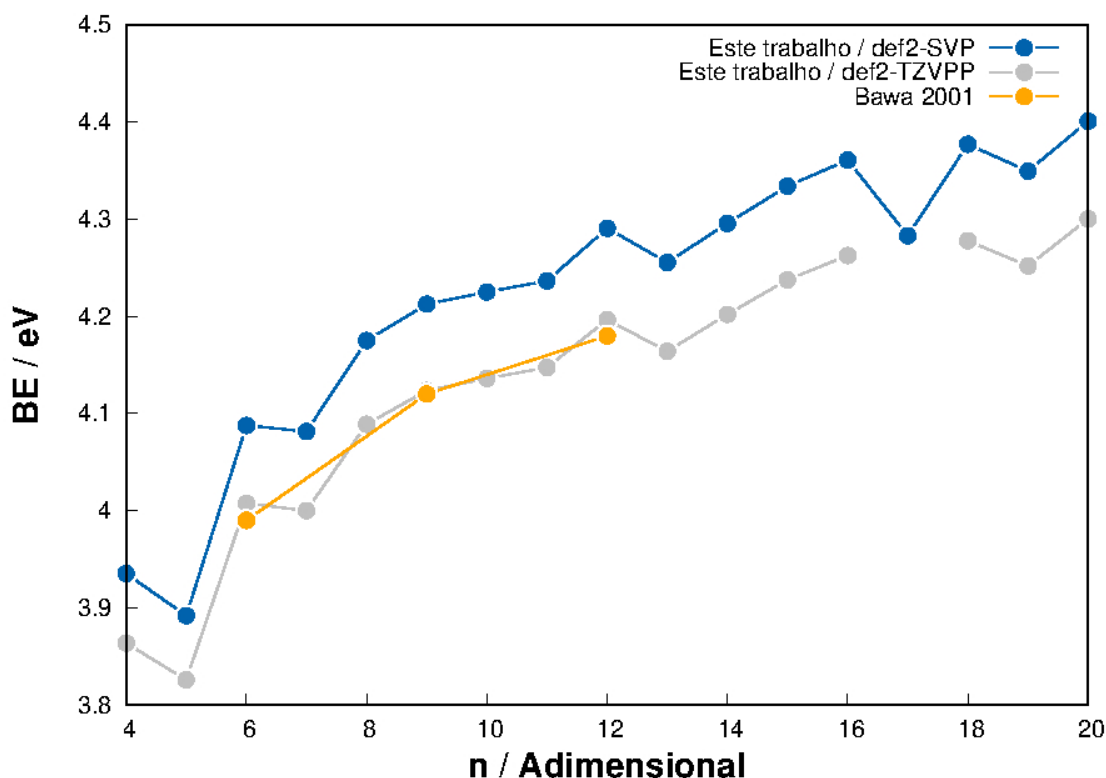


Figura 3.5: Energia de ligação (BE) em eV com bases def2-SVP e def2-TZVPP plotadas juntamente com o trabalho de Bawa e colaboradores usando B3LYP com base dunning double-Z para O e SSD ECP para Sr. Sendo "n" o tamanho do *cluster*.

F. Bawa e I. Panas usam a metodologia DFT e funcional de troca e correlação B3LYP com base de Dunning full double-Z [58] para os átomos de oxigênios, e uma base com potencial de caroço de Stuttgart/Dresden (SDD ECP) [59] para descrever os átomos de Sr. Nota-se que os *clusters*  $n = 5, 7, 13, 17$  e  $19$ , possuem energia de ligação menor que seus vizinhos, o que mostra uma menor estabilidade relativa da estrutura. De maneira oposta, temos o destaque dos *clusters*  $n = 4, 6, 8$  e  $12$  para energias altas de ligação. Fazendo uma análise conjunta com a Figura 3.2, vemos que estruturas do tipo cuboides são preferidas pelo sistema, e estruturas mais irregulares tem menor estabilidade. Apesar da curva cinza dada pela base def2-TZVPP estar passando sobre os pontos do trabalho de F. Bawa e I. Panas, devemos lembrar que as geometrias não foram otimizadas para os cálculos dessa base. Caso isso ocorresse, veríamos a curva cinza subir em direção da azul (def2-SVP). Mesmo assim, nota-se a semelhança no comportamento de ambas as curvas, o que trás respaldo para o

conjunto de base mais simples.

### 3.3 Cálculos dos Íons

O próximo objetivo é calcular os potenciais de ionização e afinidade eletrônica, que são energias que mostram a tendência de perda ou ganho de elétrons respectivamente. Para isso, faremos uma "excitação dura", que significa excitar o sistema sem fazer uma outra otimização da geometria. No nosso caso, faremos o cálculo da energia para *clusters*  $(\text{SrO})_n^{+1}$  e  $(\text{SrO})_n^{-1}$ , com o uso da geometria anteriormente otimizada para os cluster  $(\text{SrO})_n$  na base def2-SVP.

#### 3.3.1 Afinidade Eletrônica

Começamos pelo cálculo da afinidade eletrônica dos *clusters*, que consiste em fazer a diferença entre as energias de  $(\text{SrO})_n$  e  $(\text{SrO})_n^{-1}$  [60], e indica a quantidade estimada de energia necessária para um elétron se ligar ao *cluster* neutro.

$$EA = E_{(\text{SrO})_n} - E_{(\text{SrO})_n^{-1}}. \quad (3.5)$$

Resultando então em um novo conjunto de dados mostrados na tabela abaixo.

Tabela 3.4: Afinidade eletrônica em eV dos *clusters*  $(\text{SrO})_n$ , usando nível de cálculo B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP.

n	def2-SVP	def2-TZVPP
4	0,055	0,125
5	0,433	0,475
6	0,146	0,206
7	0,123	0,184
8	0,175	0,221
9	0,287	0,298
10	0,210	0,250
11	0,356	0,374
12	0,293	0,307
13	0,645	0,649
14	0,336	0,352
15	0,324	0,336
16	0,175	0,311
17	0,469	-
18	0,585	0,592
19	0,397	0,401
20	0,326	0,218

Usando os resultados, podemos fazer o gráfico a seguir.

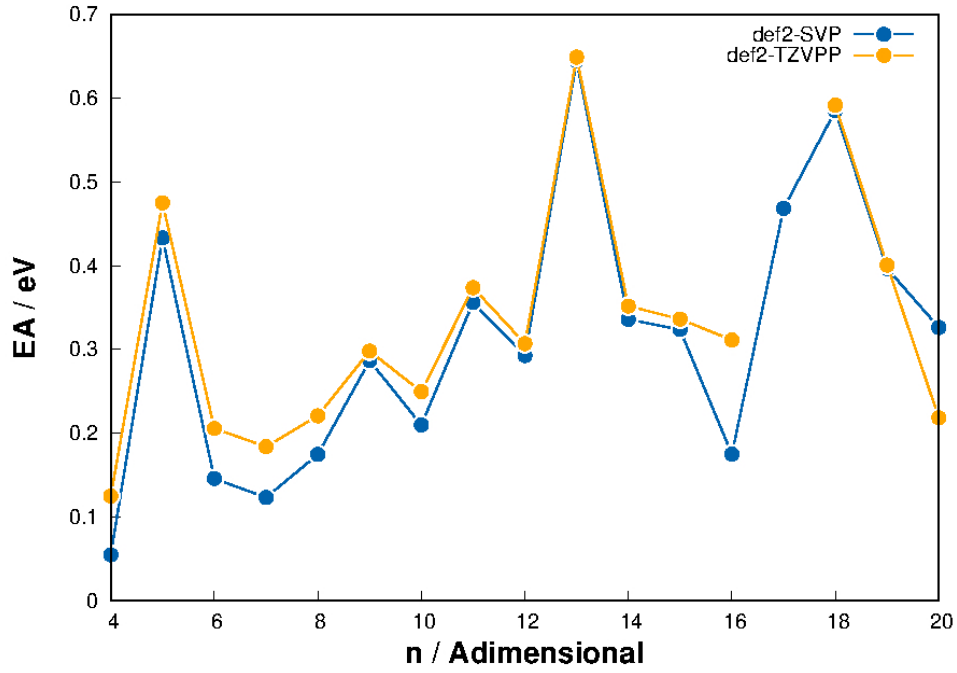


Figura 3.6: Comparação entre os valores de afinidade eletrônica (EA) em eV para as bases def2-SVP e def2-TZVPP, calculados com funcional B3LYP. Sendo "n" o tamanho do *cluster*.

### 3.3.2 Potencial de Ionização

De forma semelhante, calculamos o potencial de ionização com a diferença entre a energia de  $(\text{SrO})_n^{+1}$  e  $(\text{SrO})_n$  [60]. Esse potencial mede a facilidade do cluster em perder o elétron de valência [21].

$$IP = E_{(\text{SrO})_n^{+1}} - E_{(\text{SrO})_n}. \quad (3.6)$$

Que por sua vez gera a tabela 3.5 e Figura 3.3.2 .



Tabela 3.5: Potencial de ionização em eV dos *clusters*  $(\text{SrO})_n$  usando nível de cálculo B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP.

n	def2-SVP	def2-TZVPP
4	6,479	6,421
5	5,800	5,773
6	5,733	5,691
7	5,842	5,810
8	5,712	5,641
9	5,443	5,499
10	5,509	5,435
11	5,312	5,287
12	5,339	5,313
13	5,064	5,050
14	5,257	5,234
15	5,227	5,209
16	5,325	5,333
17	5,021	-
18	4,940	4,916
19	5,190	5,122
20	5,188	5,171

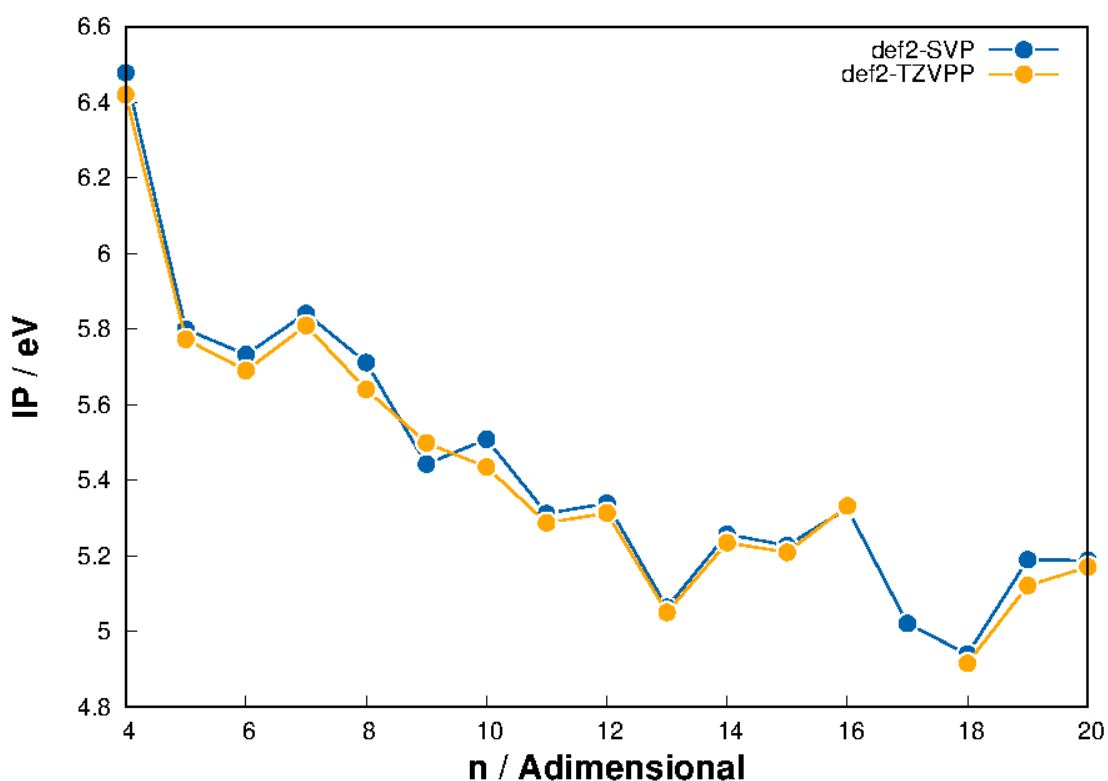


Figura 3.7: Comparação entre as bases def2-SVP e def2-TZVPP para valores do potencial de ionização (IP) em eV calculados com funcional B3LYP. Sendo "n" o tamanho do *cluster*.

Analisando os gráficos, vemos que a tendência geral é seguida pelas duas bases a menos dos *clusters* (SrO)<sub>16</sub> e (SrO)<sub>20</sub> para a afinidade eletrônica, apesar de ser um valor de desvio pequeno.

### 3.3.3 Explorando o Teorema de Koopmans

Além da importância dos resultados de afinidade eletrônica e potencial de ionização, podemos fazer a comparação desses dados com os orbitais HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) através do teorema generalizado de Koopmans [61–63]. O teorema de Koopmans [18, 26] foi especificamente descrito para cálculos Hartree-Fock de camada fechada, onde diz que a energia de ionização do primeiro elétron deve ser igual ao negativo da energia do orbital mais alto ocupado (HOMO). ou seja,

$$IP = -E_{HOMO}. \quad (3.7)$$

Da mesma maneira, temos a afinidade eletrônica e o orbital mais baixo desocupado (LUMO),

$$EA = -E_{LUMO}. \quad (3.8)$$

Essa abordagem toma vantagem da aproximação de orbitais congelados, que propõe que a energia dos orbitais deve ser aproximadamente a mesma para íons ou moléculas neutras. Além disso, o teorema de Koopmans pode ser generalizado para cálculos eletrônicos que admitem essa aproximação de orbitais congelados, como os cálculos DFT desse trabalho. Porém, existem discussões sobre essa generalização que mostram que as igualdades consideradas nas equações 3.8 e 3.7 não sejam verdadeiras, sendo fortemente dependentes dos sistemas em questão [64], apesar dessa ser uma formulação aplicada em vários outros trabalhos por manter um bom comportamento qualitativo, como veremos a seguir.

Expondo os dados de HOMO e LUMO para os *clusters* calculados, fabricamos a tabela 3.6.

Tabela 3.6: Valores de HOMO e LUMO em eV com nível de cálculo B3LYP/def2-SVP e B3LYP/def2-TZVPP.

N	def2-SVP		def2-TZVPP	
4	-4,628	-0,944	-4,578	-0,951
5	-4,311	-1,424	-4,265	-1,414
6	-4,337	-0,964	-4,295	-0,974
7	-4,476	-0,948	-4,437	-0,956
8	-4,448	-0,943	-4,415	-0,951
9	-4,228	-1,024	-4,200	-1,021
10	-4,338	-0,939	-4,300	-0,945
11	-4,158	-1,075	-4,131	-1,071
12	-4,244	-0,979	-4,216	-0,975
13	-3,881	-1,482	-3,861	-1,470
14	-4,176	-1,026	-4,150	-1,017
15	-4,232	-0,977	-4,211	-0,973
16	-4,335	-0,953	-4,315	-0,947
17	-3,913	-1,207	-	-
18	-3,740	-1,270	-3,726	-1,261
19	-4,181	-1,042	-4,152	-1,031
20	-4,274	-0,955	-4,251	-0,947

Podemos então produzir dois gráficos para cada respectiva base e comparar o comportamento qualitativo entre as curvas.

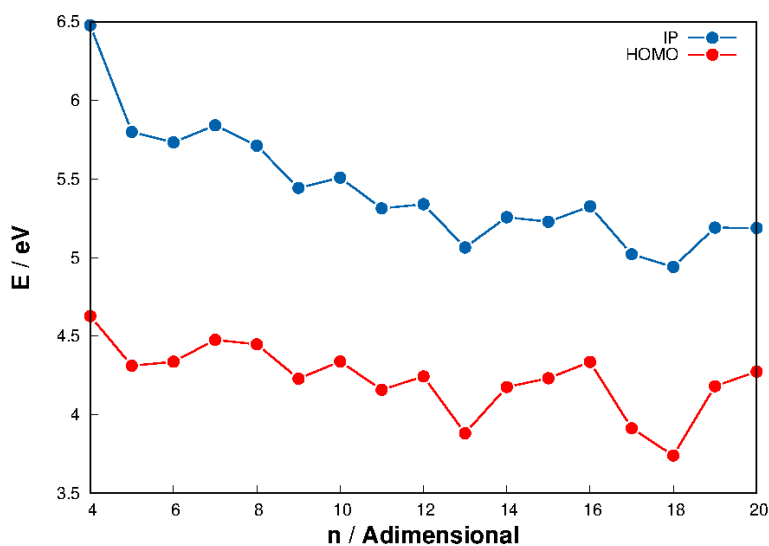


Figura 3.8: Comparação entre valores de potencial de ionização e HOMO em eV para a base def2-SVP. Sendo "n" o tamanho do *cluster*. Com Delta médio entre as curvas de 1,17eV.

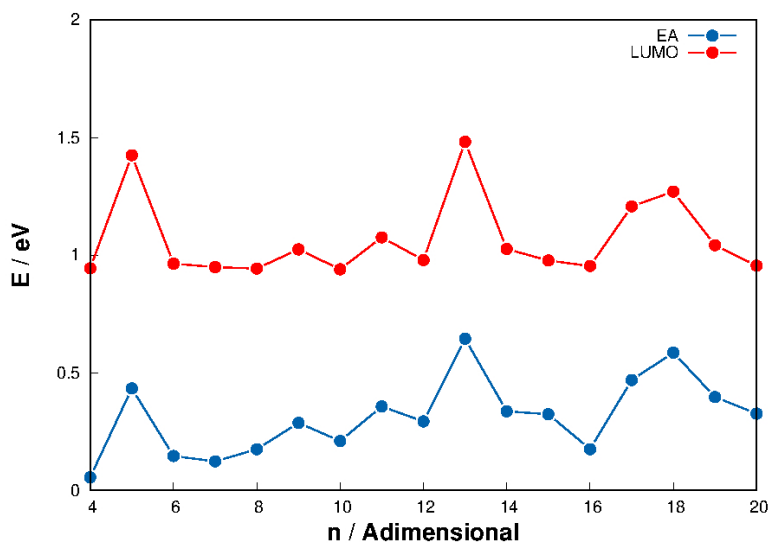


Figura 3.9: Comparação entre valores de afinidade eletrônica e LUMO em eV para a base def2-SVP. Sendo "n" o tamanho do *cluster*. Com Delta médio entre as curvas de 0,74eV.

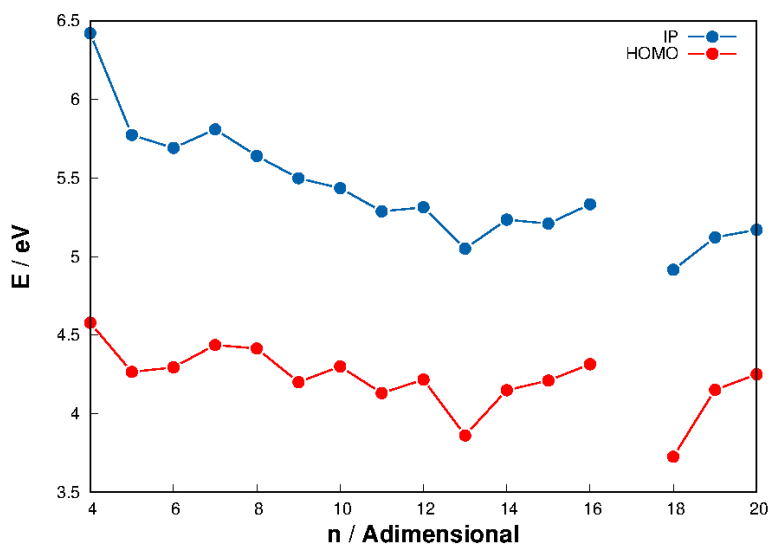


Figura 3.10: Comparação entre valores de potencial de ionização e HOMO em eV para a base def2-TZVPP. Sendo  $E$  a energia e "n" o tamanho do *cluster*. Com Delta médio entre as curvas de 1,17eV

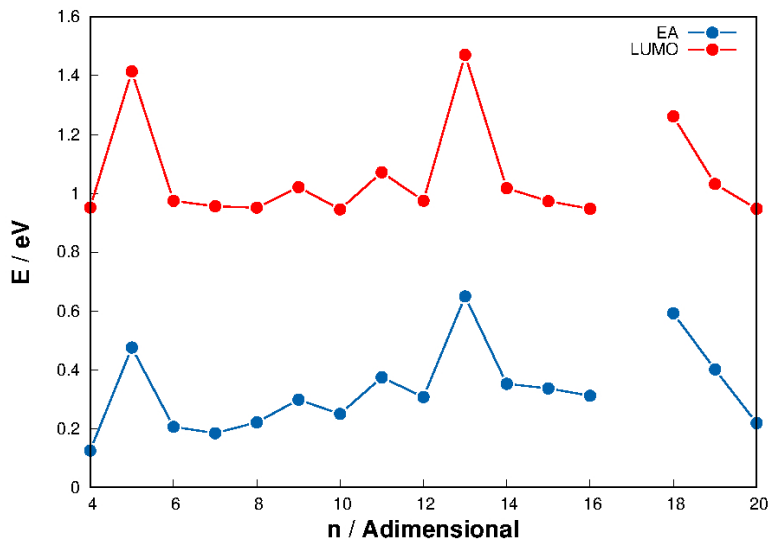


Figura 3.11: Comparação entre valores de afinidade eletrônica e LUMO em eV para a base def2-TZVPP. Sendo  $E$  a energia e "n" o tamanho do *cluster*. Com Delta médio entre as curvas de 0,72eV

Podemos ver que o comportamento qualitativo entre as curvas dos gráficos é similar, porém as curvas estão separadas por uma certa quantidade energética, que em parte se deve a falta de um cálculo de otimização de geometria para os íons dos *clusters*. Para ambas comparações, a separação das curvas pode ser explicada, em parte, com uma análise, ou do potencial de ionização, ou da afinidade eletrônica, considerando que não houve otimização da geometria dos *clusters* ionizados. No caso do potencial de ionização, retornando a equação 3.6 e percebemos que, caso a geometria de  $(\text{SrO})_n^{+1}$  fosse otimizada,  $E_{(\text{SrO})_n^{+1}}$  seria mais negativa, o que diminuiria o valor da diferença energética entre o cluster neutro e o íon. Dessa maneira, o potencial de ionização seria menos negativo, o que faria com que as curvas de  $IP$  abaixassem em direção à energia do HOMO. Já para a afinidade eletrônica, retornamos a equação [3.5] e pensamos da mesma maneira. Para um íon otimizado, o valor da energia de  $(\text{SrO})_n^{-1}$  seria mais negativo, o que nesse caso aumentaria a diferença dada na equação. Isso significa um valor de afinidade eletrônica maior que o dado, resultando na subida das curvas de  $EA$  em direção à energia do orbital LUMO. O quão próximo as curvas estariam ao fim é incerto, mas o importante é que as curvas mantêm precisamente o mesmo comportamento entre as comparações, trazendo

coerência aos dados apresentados.

### 3.3.4 *Gap* HOMO-LUMO

Outra informação importante que pudemos descrever é o *gap* entre as bandas HOMO e LUMO, que seria a diferença de energia entre os orbitais de fronteira, denominada salto de banda. Essa energia é essencial para estudos de reações químicas e condutividade, já que é a menor energia para que a molécula seja excitada.

Em estudos de estruturas cristalinas, onde células unitárias são repetidas para cálculos de propriedades, temos a possibilidade de encontrar uma propriedade específica que é similar ao *gap* de energia que encontramos. Isto possibilitaria uma possível comparação com um nível de cálculo distinto, da mesma maneira como foi proposto ao extrapolarmos a energia de ligação ( $BE$ )

Fazendo a diferença entre a energia desses orbitais particulares, encontramos a tabela 3.7.

Tabela 3.7: *Gap* HOMO-LUMO em eV para ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP.

N	def2-SVP	def2-TZVPP
4	-3.684	-3.627
5	-2.887	-2.851
6	-3.373	-3.321
7	-3.527	-3.481
8	-3.505	-3.464
9	-3.204	-3.180
10	-3.398	-3.355
11	-3.083	-3.060
12	-3.265	-3.242
13	-2.400	-2.391
14	-3.151	-3.133
15	-3.255	-3.238
16	-3.382	-3.367
17	-2.988	-
18	-2.470	-2.464
19	-3.139	-3.121
20	-3.319	-3.304

Com esses dados, montamos um gráfico para a comparação dos valores entre as bases.

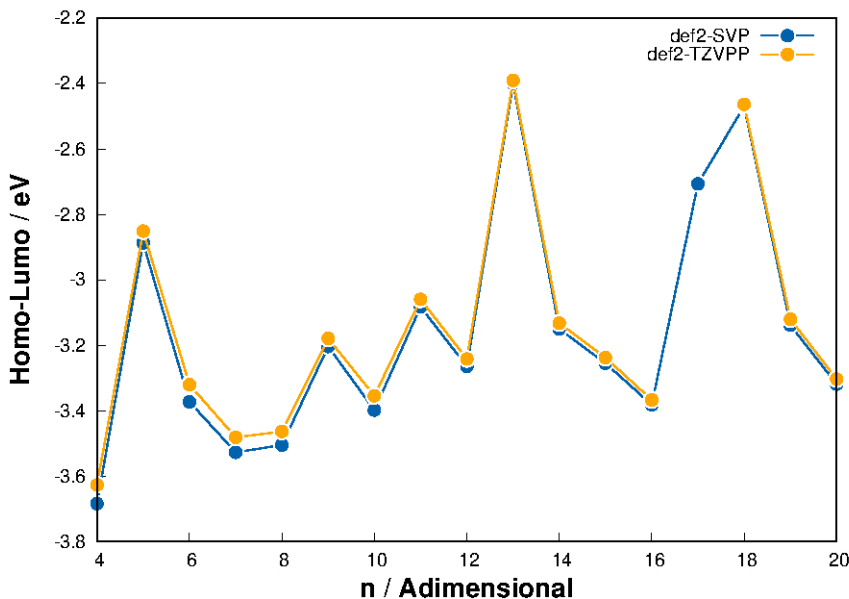


Figura 3.12: Comparação entre os valores do *gap* HOMO-LUMO em eV de ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP. Sendo "n" o tamanho do *cluster*.

Vendo a Figura 3.12, não é possível ver nenhuma tendência clara dos valores. Porém, poderíamos possivelmente separar os *clusters* com geometrias similares a estruturas periódicas. Sendo assim, supostamente replicar a diferença energética entre a banda de condução e a energia de Fermi desses cristais.

É importante notar que existe uma relação entre o tamanho do *gap* e a reatividade do *cluster*. Sendo que, quanto maior o valor do *gap*, menor será a reatividade e vice-versa. Dessa maneira, notamos que os *cluster*  $n = 5, 13, 17$  e  $18$  são mais reativos que os *cluster*  $n = 4, 7, 8, 10, 16$  e  $20$ , como apontado na figura.

### 3.3.5 Energia de Segunda Ordem

Outra propriedade possível de ser calculada seria a chamada energia de segunda ordem, que de acordo com o artigo de Escher e colaboradores [30], indica a estabilidade relativa do *cluster*, sendo mais estável o *cluster* que tiver menor valor de  $\Delta E$ . Essa energia pode ser calculada usando a expressão abaixo,

$$\Delta E = E_n - \frac{E_{n+1} + E_{n-1}}{2}. \quad (3.9)$$

Que quando aplicada nos dados obtidos anteriormente, nos gera a seguinte tabela.

Tabela 3.8: Tabela de energia de 2ª ordem ( $\Delta E$ ) em eV para ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP, calculadas sobre os valores de energia encontrados com funcional B3LYP.

N	def2-SVP	def2-TZVPP
5	0,050	0,046
6	-0,038	-0,035
7	0,029	0,028
8	-0,012	-0,011
9	-0,006	-0,006
10	0,000	0,000
11	0,020	0,017
12	-0,039	-0,035
13	0,036	0,034
14	0,002	0,000
15	-0,004	-0,004
16	-0,045	-
17	0,071	-
18	-0,059	-
19	0,056	0,053

Para comparação, representamos em gráfico os resultados das duas bases.

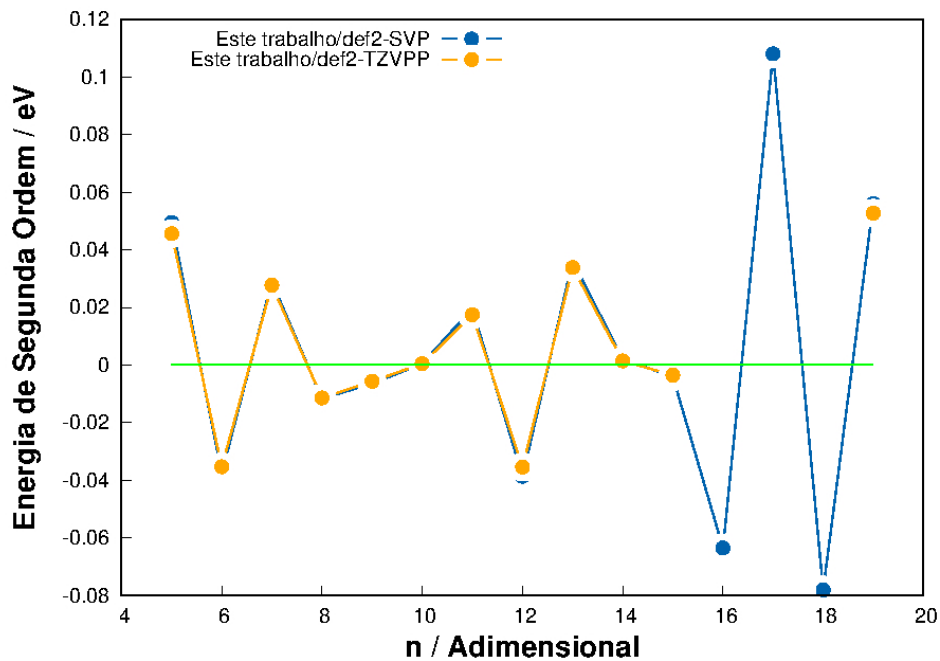


Figura 3.13: Comparação entre os valores da energia de 2ª ordem de ambas as bases def2-SVP e def2-TZVPP, em eV. Sendo "n" o tamanho do *cluster*.



Pode se notar a falta dos pontos para os *clusters*  $(\text{SrO})_{16}$ ,  $(\text{SrO})_{17}$  e  $(\text{SrO})_{18}$  na base def2-TZVPP, já que não possuímos os dados de energia do *cluster*  $(\text{SrO})_{17}$  devido a não convergência dos cálculos, o que acaba afetando os vizinhos imediatos pela natureza dos cálculos. Por se tratar de uma propriedade que indica estabilidade dos *clusters*, podemos fazer uma comparação com a energia de ligação dada pelo gráfico 3.5, onde naturalmente notamos que *clusters* com maior energia de ligação, se posicionam abaixo da linha de zero, enquanto as estruturas menos estáveis, se concentraram na parte superior, com  $\Delta E > 0$ . Damos destaque aqui aos de  $n = 6, 8, 12, 16$  e  $18$  para estáveis, e aos de  $n = 5, 7, 11, 13, 17$  e  $19$  como mais instáveis em relação aos vizinhos. Para completar, vamos comparar nossos dados da base def2-SVP (que está completa) com os dados do artigo de Escher e colaboradores [30], que trás alguns pontos calculados com DFT e usando o funcional de troca e correlação PBEsol ([65], [66], [67]).

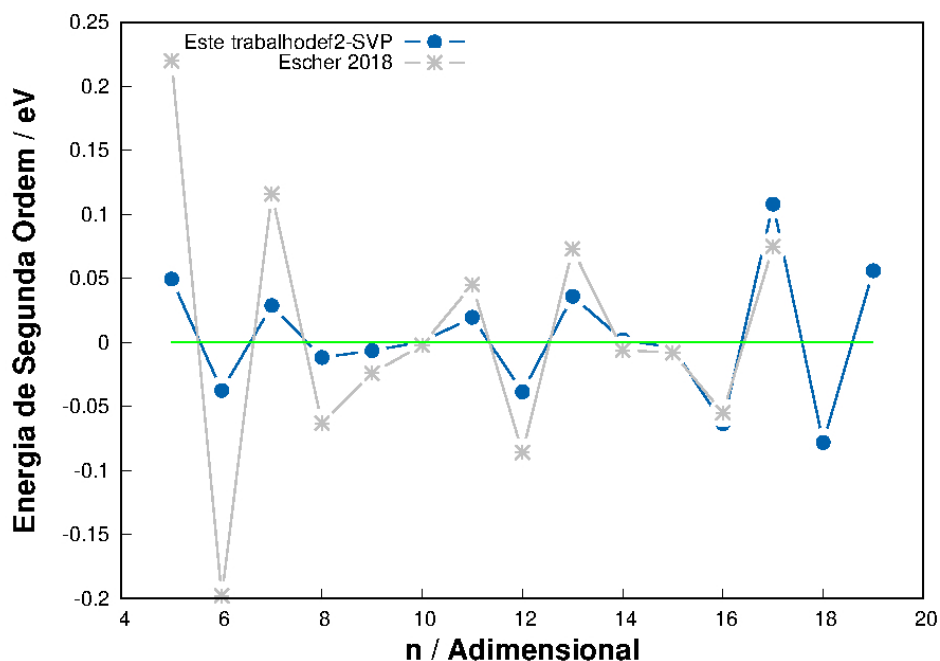


Figura 3.14: Comparação das energias de 2ª ordem deste trabalho com nível de cálculo B3LYP/def2-TZVPP, com o trabalho de Escher e colaboradores calculado com DFT usando o funcional de troca e correlação PBEsol, em eV. Sendo "n" o tamanho do *cluster*.

Observando as diferenças das curvas, vemos que é mais acentuada a variação para *clusters* de menor número de átomos. Essa situação não pode ser explicada com simplicidade, por se tratarem de cálculos com funcionais de troca e correlação diferentes. No entanto, as curvas apresentam o mesmo comportamento qualitativo, indicando coerência dos dados encontrados no presente trabalho.

# Capítulo 4

## Conclusões

Em virtude dos cálculos feitos e mencionados nesse trabalho, podemos concluir que a DFT foi a escolha mais adequada devido a natureza dos dados requeridos. Com robustez suficiente, atingimos o objetivo de calcular as propriedades eletrônicas desejadas, e descrever os *clusters* de óxido de estrôncio. Dados como energia de ligação e energia de 2ª ordem foram comparados com sucesso à trabalhos já publicados e, ainda, foram comparadas entre si, trazendo resultados coerentes com a caracterização da estabilidade dos *clusters* estudados. Além disso, usamos o teorema de Koopmans generalizado, comparando os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica com os orbitais HOMO e LUMO respectivamente, obtendo a mesma tendência das curvas e fortalecendo os cálculos feitos neste trabalho. Tudo isso mostra como o nível de cálculo B3LYP/def2-SVP foi capaz de produzir resultados, e manter a coerência das propriedades eletrônicas calculadas.

Tendo em vista o sucesso obtido com os dados expostos, temos como perspectivas futuras fazer comparação da energia de ligação extrapolada dada pelo gráfico 3.4, com a mesma propriedade para estruturas periódicas. Ainda sobre esses cálculos, podemos possivelmente comparar também o *gap* de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, como descrito na subseção 3.3.4. Além disso, ainda temos dados de frequências normais de oscilações das estruturas  $(\text{SrO})_n$ , o que nos trás a possibilidade de trabalhar com espectroscopia *infrared* e Raman e possivelmente caracterizar certos grupos de geometrias dos *clusters* de acordo com o espectro.

Concluindo, vimos como DFT pode ser usado com sucesso para descrever propriedades eletrônicas de caracterização dos *clusters*  $(\text{SrO})_n$ , apresentando boa

coerência com outros resultados e abrindo portas para trabalhos futuros com o uso do mesmo nível de cálculo

# Referências Bibliográficas

- [1] A. Einstein, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Ann. Phys.*, vol. 17, p. 132, 1905.
- [2] A. H. Compton, “A quantum theory of the scattering of x-rays by light elements,” *Phys. Rev.*, vol. 21, p. 483, 1923.
- [3] W. Z. Heisenberg, “Über den anschaulichen inhalt der quantentheoretischen kinematik und mechanik,” *Physik*, vol. 43, 3–4, p. 172–198, 1927.
- [4] E. Schrödinger, “Quantisierung als eigenwert problem, erste mitteilung,” *Annln. Phys.*, vol. 79, pp. 361–376, 1926.
- [5] E. Schrödinger, “Quantisierung, zweite mitteilung,” *Annln. Phys.*, vol. 79, pp. 489–527, 1926.
- [6] E. Schrödinger, “Über das verhältnis der heisenberg-born-jordanschen quantenmechanik zu der meinen,” *Annln. Phys.*, vol. 79, pp. 734–756, 1926.
- [7] E. Schrödinger, “Quantisierung, dritte mitteilung,” *Annln. Phys.*, vol. 80, pp. 437–490, 1926.
- [8] E. Schrödinger, “Quantisierung, vierte mitteilung,” *Annln. Phys.*, vol. 81, pp. 109–139, 1926.
- [9] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods,” *Math. Proc. Camb. Phil. Soci.*, vol. 24, 1, pp. 89–110, 1928.
- [10] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion,” *Math. Proc. Camb. Phil. Soci.*, vol. 24, 1, pp. 111–132, 1928.

- [11] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra,” *Math. Proc. Camb. Phil. Soci.*, vol. 24, 1, pp. 426–437, 1928.
- [12] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iv. further results relating to terms of the optical spectrum,” *Math. Proc. Camb. Phil. Soci.*, vol. 25, 3, pp. 310–314, 1929.
- [13] J. C. Slater, “The self consistent field and the structure of atoms,” *Phys. Rev.*, vol. 32, p. 339, 1928.
- [14] J. A. Gaunt, “A theory of hartree’s atomic fields,” *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 24, pp. 328–342, 1928.
- [15] J. C. Slater, “Note on hartree’s method,” *Phys. Rev.*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [16] V. A. Fock, “Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems,” *Z. Phys.*, vol. 61, p. 126, 1930.
- [17] V. A. Fock, “„selfconsistent field“ mit austausch für natrium,” *Z. Phys.*, vol. 62, p. 795–805, 1930.
- [18] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Odense, Denmark: John Wiley and sons, Ltd, Segunda Edição., 2007.
- [19] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996.
- [20] E. Engel and D. R.M., *Density Functional Theory An Advanced Course*. Berlim, Alemanha: Springer, 2011.
- [21] N. H. MORGON and K. COUTINHO, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [22] M. Valiev, E. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. Straatsma, H. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. Windus, and W. de Jong, “Nwchem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 181, p. 1477, 2010.

- [23] M. Born and K. Huang, *Dinamical Theory of Crystal Lattices*. Amen House, London: Oxford University Press, 1954.
- [24] Y. Aharonov and D. Borm, “Further consitierations on electromagnetic potentials in the quantum theory,” *Phys. Rev.*, vol. 123, p. 1511, 1961.
- [25] M. V. Berry, “Quantal phase factors accompanying adiabatic changes,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 393, p. 45, 1984.
- [26] T. Koopmans, “Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms.,” *Physica*, vol. 1, p. 104, 1934.
- [27] P. J. Levy M., *Density Functional Methods In Physics.*, ch. The Constrained Search Formulation of Density Functional Theory. Boston, MA: Springer, 1985.
- [28] R. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [29] M. C. Wobbe and M. A. Zwijnenburg, “Chemical trends in the optical properties of rocksalt nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 28892–28900, 2015.
- [30] S. G. E. T. Escher, T. Lazauskas, M. A. Zwijnenburg, and S. M. Woodley, “Synthesis target structures for alkaline earth oxide clusters,” *Inorganics*, vol. 6, p. 29, 2018.
- [31] F. Bawa and I. Panas, “Competing pathways for MgO, CaO, SrO, and BaO nanocluster growth.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 103–108, 2002.
- [32] F. Bawa and I. Panas, “Limiting properties of (mgo)  $n$  and (cao)  $n$  clusters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, pp. 3042–3047, 2001.
- [33] M. Chen, K. S. Thanthiriwatte, and D. A. Dixon, “Structures and stabilities of (CaO) $_n$  nanoclusters,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 41, pp. 23025–23038, 2017.

- [34] M. Chen, M. Vasiliu, S. Hu, and D. A. Dixon, “Stability and electronic properties of rocksalt  $(\text{CdO})_n$ ,  $(\text{SrO})_n$ , and  $(\text{BaO})_n$  nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 23025–23038, 2017.
- [35] M. Chen, A. R. Felmy, and D. A. Dixon, “Structures and stabilities of  $(\text{MgO})_n$  nanoclusters,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 17, pp. 3136–3146, 2014.
- [36] C. Blom, H. Hedderich, F. J. Lovas, R. Suenram, and A. Maki, “Infrared and microwave spectra of sro and bao,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 152, no. 1, pp. 109–118, 1992.
- [37] N. Aas, T. J. Pringle, and M. Bowker, “Adsorption and decomposition of methanol on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  and sro,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 7, pp. 1015–1022, 1994.
- [38] M. Lashanizadegan, F. Mousavi, and H. Mirzazadeh, “Synthesis and characterization of sro, pbo, nio nanoparticles and  $\text{SnO}_2$  microsphere via a peg assisted route,” *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 17, no. 6, pp. 586–590, 2016.
- [39] S. Coluccia, F. Boccuzzi, G. Ghiotti, and C. Morterra, “Infrared study of hydrogen adsorption on mgo, cao and sro. possible mechanism in promoting o–2 formation,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 78, no. 7, pp. 2111–2119, 1982.
- [40] J. Park and R. González, “Infrared absorption spectroscopy of hydrogen and deuterium in cao and sro crystals,” *J. Mat. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 224–231, 1989.
- [41] J. Jacobson and E. Nixon, “Infrared dielectric response and lattice vibrations of calcium and strontium oxides,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 29, no. 6, pp. 967–976, 1968.
- [42] L. Andrews, G. V. Chertihin, C. A. Thompson, J. Dillon, S. Byrne, and C. W. Bauschlicher, “Infrared spectra and quantum chemical calculations of group 2  $\text{MO}_2$ ,  $\text{O}_2\text{MO}_2$ , and related molecules,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 24, pp. 10088–10099, 1996.
- [43] K. Rieder, R. Migoni, and B. Renker, “Lattice dynamics of strontium oxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, p. 3374, 1975.



- [44] Y. Sato and R. Jeanloz, "Phase transition in sro," *J. Geophys.*, vol. 86, no. B12, pp. 11773–11778, 1981.
- [45] G. Apsana, P. P. George, N. Devanna, and R. Yuvasravana, "Biomimetic synthesis and antibacterial properties of strontium oxide nanoparticles using ocimum sanctum leaf extract.," *Asian J Pharm Clin Res*, vol. 11, Issue 3, pp. 384–389, 2018.
- [46] J. G. Chen, C. Y. Chen, C. G. Wu, C. Y. Lin, Y. H. Lai, C. C. Wang, H. W. Chen, R. Vittal, and K. C. Ho, "An efficient flexible dye-sensitized solar cell with a photoanode consisting of TiO<sub>2</sub> nanoparticle-filled and sro-coated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays.," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 7201–7207, 2010.
- [47] C. Lee, R. G. Parr, and W. Yang, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [48] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry .3. the role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [49] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [50] P. Batra, R. Gaba, U. Issar, and R. Kakkar, "Structures and stabilities of alkaline earth metal oxide nanoclusters: A dft study.," *J. Theor. Chem.*, vol. 2013, pp. 1–14, 2013.
- [51] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibsom, and T. L. Windus, "A new basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 59, (11), pp. 4814–4820, 2019.
- [52] D. Feller, "The role of databases in support of computational chemistry calculations," *J. Comput. Chem.*, vol. 17, pp. 1571–1586, 1996.
- [53] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, and T. L. Windus, "Basis set exchange: A community database for computational sciences," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 47, pp. 1045–1052, 2007.

- [54] A. R. Weigend, Florian, “Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, p. 3297, 2005.
- [55] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, and H. Preuss, “Pseudopotential approaches to ca, sr, and ba hydrides. why are some alkaline earth mx<sub>2</sub>compounds bent?,” *J. Chem. Phys.*, vol. 94, pp. 1360–1366, 1991.
- [56] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.
- [57] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [58] J. T. H. Dunning and P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, ch. Membrane potential and action potential, p. Chapter 1. New York: Plenum Publishing Company, 1977.
- [59] T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, and P. Schwerdtfeger, “The accuracy of the pseudopotential approximation. ii. a comparison of various core sizes for indium pseudopotentials in calculations for spectroscopic constants of inh, inf, and incl,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, p. 1052, 1996.
- [60] F. N. N. Pansini, A. C. Neto, M. de Campos, and R. M. de Aquino, “Effects of all-electron basis sets and the scalar relativistic corrections in the structure and electronic properties of niobium clusters,” *J Phys Chem A*, vol. 121, p. 5728–5734, 2017.
- [61] J. C. Phillips, “Generalized koopmans’ theorem,” *Phys. Rev.*, vol. 123, no. 2, p. 420, 1961.
- [62] D. W. Smith and O. W. Day, “Extension of koopmans’ theorem. i. derivation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 62, p. 113, 1975.
- [63] O. W. Day, D. W. Smith, and R. C. Morrison, “Extension of koopmans’ theorem. ii. accurate ionization energies from correlated wavefunctions for closed-shell atoms,” *J. Chem. Phys.*, vol. 62, p. 115, 1975.

- [64] M. Ernzerhof, “Generalized koopmans’ theorem,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 5, no. 4, pp. 793–797, 2009.
- [65] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple.,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [66] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple.,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 1396, 1996.
- [67] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. Vydrov, G. Scuseria, L. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces.,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.