



## Método LCAO

Rogério Custodio\*

Nelson Henrique Morgon

sabadini@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

### Informações do Artigo

#### *Histórico do Artigo*

Criado em Julho de 1998

Atualizado em Março de 2000

#### *Palavras-Chaves*

Combinação linear de orbitais atômicos

Princípio de Pauli

Método de Hartree

Método Hartree-Fock

Método de Hartree-Fock-Roothaan

### Resumo

Orbitais atômicos e moleculares podem ser obtidos como uma combinação linear de funções de base. Este modelo ficou conhecido como método da combinação linear de orbitais atômicos (do inglês: Linear Combination of Atomic Orbitals), sendo uma das técnicas mais utilizadas para o cálculo de propriedades eletrônicas de átomos, moléculas, etc., por métodos quânticos.

Neste texto serão abordados alguns dos aspectos fundamentais para o cálculo de propriedades eletrônicas através do método denominado Hartree-Fock-Roothaan, que corresponde à aplicação da combinação linear de orbitais atômicos usando o modelo Hartree-Fock.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

### Introdução

Dentre os modelos matemáticos utilizados para representar a estrutura eletrônica de sistemas microscópicos, um dos mais valiosos é o modelo proposto por **D.Hartree** e **V.Fock**, ou simplesmente, modelo de Hartree-Fock. Na tentativa de solucionar o problema da separação das interações intereletrônicas, a aproximação de Hartree-Fock tornou-se o método padrão para iniciar-se qualquer estudo de representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas, etc.

O maior problema a ser resolvido neste modelo é a escolha das funções matemáticas a serem utilizadas para representar os orbitais de Hartree-Fock. Se este problema já era complexo para átomos, para moléculas apresentava uma barreira quase que intransponível. Uma das sugestões mais importantes associadas ao método de Hartree-Fock foi formalizada por **J.J.Roothaan** através do método que ficou popularizado como o método da combinação linear

dos orbitais atômicos (LCAO - Linear Combinação de Orbitais Atômicos). Esta designação de combinação linear de orbitais atômicos não é adequada e deveria ser modificada para combinação linear de funções de base. Entretanto, a força do hábito e a grande utilização do método tornou a designação inicial como um rótulo ainda utilizável. De maneira resumida, os orbitais atômicos e moleculares são considerados como vetores em um espaço não-euclidiano. Por analogia com o espaço euclidiano, pode-se imaginar que um vetor qualquer em um espaço de  $k$  dimensões pode ser representado como uma combinação linear de vetores ortonormais que formem o que se conhece por uma base no espaço, ou seja, em um espaço de  $k$  dimensões deve existir um conjunto de vetores unitários e linearmente independentes (ortonormais) que podem ser utilizados para representar qualquer outro vetor através de uma combinação linear dessa base. Os orbitais atômicos e moleculares apresentam características vetoriais, mas são funções matemáticas e portanto, o espaço vetorial a que se refere, neste caso, não deve ser considerado como o espaço

\* Autor para contato

euclidiano. Entretanto, várias das designações empregadas em geometria analítica podem ser utilizadas nesse espaço de funções. A idéia de uma base em um espaço euclidiano deve ser substituída por uma base construída por funções matemáticas linearmente independentes e ortonormais. Desta forma, os orbitais atômicos e moleculares devem ser obtidos como combinação linear dessa base de funções ou, utilizando-se da linguagem empregada no cotidiano, os orbitais devem ser obtidos com misturas de funções de base.

Esta visão extremamente simplificada do método de Hartree-Fock-Roothaan leva naturalmente a formulação de certas questões:

1. que tipo de funções matemáticas poderiam ser utilizadas para construir-se uma base em um espaço quântico?,
2. quantas funções de base deveriam ser utilizadas para representar adequadamente o sistema em estudo? e
3. poderá a descrição em nível Hartree-Fock apresentar resultados que possibilitem a elucidação de aspectos experimentais?

Estas questões continuam ainda hoje a fazer parte do dia-a-dia de vários pesquisadores e grande parte da dificuldade em obter-se soluções deve-se mais a aspectos computacionais do que a matemáticos. Por exemplo, para responder a questão (1) pode-se dizer que existe uma grande variedade de funções matemáticas que podem ser utilizadas como funções de base. As mais populares são aquelas que apresentam maiores possibilidades de implementação computacional através de expressões matemáticas analíticas e que permitem obter resultados mais precisos em menor tempo. Com relação a segunda questão (2), deve-se levar em consideração que o cálculo da energia eletrônica de um sistema através do método Hartree-Fock depende fortemente do número e também da natureza de funções de base utilizadas. Pode-se, por exemplo, escolher um determinado tipo de função matemática para construir-se uma base no espaço e aumentar-se sistematicamente o número dessas funções, observando-se o valor da energia eletrônica Hartree-Fock. Observa-se que após a inclusão cuidadosa de um determinado número de funções, por mais que acrescentemos outras funções, a energia eletrônica não apresenta alterações. Quando determina-se esse ponto, diz-se que o sistema atingiu o limite Hartree-Fock e que a função de base está saturada. A primeira possibilidade que pode passar pela cabeça de um usuário iniciante é que este pode ser o critério a ser adotado para definir-se o número de funções de base a ser incluído em um cálculo quântico. Em princípio a sugestão é aceitável,

mas não é computacionalmente plausível. A utilização do método Hartree-Fock implica no cálculo de integrais de energia cinética, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron. O número das integrais a ser calculado está diretamente relacionado com o número de funções de base a ser utilizado. Enquanto as integrais de energia cinética e atração núcleo-elétron crescem na ordem de  $n^2$  (mais precisamente:  $n(n+1)/2$ ), onde  $n$  representa o número de funções de base em um cálculo, o número de integrais de repulsão elétron-elétron cresce na ordem de  $n^4$  (ou seja,  $(n^4+2n^3+3n^2+2n)/8$ ). Em geral, para atingir-se o limite Hartree-Fock utiliza-se um número elevado de funções de base, o que sugere que o número de integrais de repulsão elétron-elétron cresce de forma astronômica. Supondo-se que tenha-se um computador suficientemente rápido para efetuar o cálculo de todas as integrais, deve-se perguntar como serão armazenadas estas integrais no computador? ou será que não é necessário armazená-las? A solução computacional para esses problemas criou um amplo espectro de métodos relacionados a solução das equações provenientes do método de Hartree-Fock-Roothaan. Termos de uso comum, tais como: método empírico, semi-empírico, *ab initio*, Hartree-Fock direto, etc., são designações para soluções sugeridas para contornar os problemas relacionados basicamente ao número de integrais de repulsão elétron-elétron.

Finalmente, para investigar a questão (3), uma vez definido o tipo e número de funções de base, deve-se verificar se as funções de onda Hartree-Fock são adequadas para representar as propriedades desejadas. A solução para esta questão também aponta para dificuldades de ordem computacional. Verifica-se que o método Hartree-Fock pode proporcionar soluções aceitáveis para determinadas propriedades moleculares, tais como, a geometria molecular, energia de ionização de sistemas neutros, etc. Entretanto, enquanto a energia Hartree-Fock corresponde a maior porcentagem do que seria a energia exata do sistema, verifica-se que esta aproximação não garante uma descrição adequada de outras propriedades mais sensíveis a qualidade da função de onda, tais como propriedades que envolvam diferenças de energia. Isto se deve ao fato do método Hartree-Fock empregar a idéia de que em um sistema multieletrônico, um elétron sente as interações médias provenientes de todos os outros elétrons. Desta forma, observa-se uma perda de energia proveniente da interação que seria causada pela posição dos elétrons no espaço. Este efeito é conhecido como efeito de correlação eletrônica e é extremamente importante no cálculo de propriedades como: polarizabilidade, momento dipolar, etc. Computacionalmente a correção do efeito de correlação eletrônica exige um esforço computacional muito mais significativo do que o método Hartree-Fock. O número

de integrais a ser calculada cresce na ordem de  $n^5$  e uma série de diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica.

Um outro tipo de efeito não menos importante, mas em geral considerado apenas para elementos das linhas inferiores da tabela periódica, são os efeitos relativísticos. A inclusão destes efeitos encontra-se ainda hoje em estágio inicial de desenvolvimento, devido a necessidade de métodos matemáticos que simplifiquem a sua inclusão.

## A estrutura eletrônica

O ponto de partida de toda a descrição quântica de um sistema qualquer está na utilização da equação de Schrödinger. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita como:

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

A aparente simplicidade da equação desaparece a partir do momento em que procura-se aplicá-la a um átomo ou molécula. Na verdade, a representação acima corresponde a uma abreviação de diversos termos. O termo  $\hat{H}$  corresponde a um operador diferencial que permite obter informações sobre a energia do sistema. Mais especificamente, este operador é conhecido como operador hamiltoniano. Para um sistema molecular arbitrário constituído por  $N$  núcleos (representados por letras maiúsculas) e  $n$  elétrons (representados por letras minúsculas) sua descrição completa não relativística é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2)$$

onde:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{p}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (3)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \hat{p}_i^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (4)$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n \sum_{j<1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

sendo  $\hat{T}_N$  o operador de energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  o operador de energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{Ne}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  e  $\hat{V}_{NN}$  os operadores de energia potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.  $\hat{P}_A$  e  $\hat{p}_i$  operadores diferenciais de momentum dos núcleos e elétrons, respectivamente,  $Z_A$  é a carga nuclear do núcleo  $A$ ,  $R_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $R_{AB}$  a distância entre o núcleo  $A$  e o núcleo  $B$  e  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Para uma parte significativa dos problemas normalmente estudados através da mecânica quântica, uma primeira simplificação consiste em assumir que a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear. Esta simplificação, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, leva a fatorização da função de onda como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}) \quad (8)$$

Onde  $\psi$  corresponde a uma função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas nucleares e  $\Phi$  correspondendo a uma função de onda associada basicamente com os movimentos nucleares.

Desta forma, a equação de Schrödinger pode ser reescrita como:

$$\hat{H}\psi\Phi = E\psi\Phi \quad (9)$$

ou

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{E}_{el})\psi\Phi = E\psi\Phi \quad (10)$$

sendo que:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\psi\Phi = E_{el}\psi\Phi \quad (11)$$

Mesmo considerando-se esta simplificação, a equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos. Para aplicá-la a sistemas multieletrônicos deve-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e procurar alternativas que permitam ao menos uma solução aproximada da mesma.

## O método de Hartree

Uma vez realizada a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos, serão feitas neste capítulo considerações apenas sobre a solução da equação de Schrödinger para a componente eletrônica, ou seja, a solução da eq.11.

Pode-se imaginar que se a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos, o problema da solução exata para sistemas multieletrônicos está associado ao termo de repulsão intereletrônica (eq.6). Na verdade, se o termo de repulsão eletrônica pudesse ser subdividido em termos de componentes monoelétrônicas, a solução da equação de Schrödinger para um sistema contendo  $2n$  elétrons seria dada por uma série de equações semelhantes à eq.11, sendo uma equação para cada elétron. Em outras palavras, ter-se-ia um conjunto de  $2n$  equações do tipo:

$$(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^N \hat{v}_{Ai}(\text{Ne}) + \hat{v}_i(\text{ee}))\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (12)$$

Sendo  $\hat{t}_i$  o operador de energia cinética do  $i$ -ésimo elétron,  $\hat{v}_{Ai}(\text{Ne})$  o termo de atração de todos os  $N$  núcleos pelo  $i$ -ésimo elétron e  $\hat{v}_i(\text{ee})$  corresponderia a um operador de repulsão eletrônica efetivo também do  $i$ -ésimo elétron. As funções  $\phi_i$ , chamadas de **funções orbitais**, corresponderiam a funções monoelétrônicas representando o  $i$ -ésimo elétron com energia  $\varepsilon_i$ .

Aparentemente a energia eletrônica total deste sistema de  $2n$  elétrons seria dada pela soma de todas as  $\varepsilon_i$ , ou seja:

$$E_{\text{el}} = \sum_{i=1}^{2n} \varepsilon_i \quad (13)$$

e a função de onda total,  $\Psi(1,2, \dots, n)$ , seria dada pelo produto de todas as funções monoelétrônicas:

$$\Psi(1,2, \dots, 2n) = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_{2n-1}(2n-1) \phi_{2n}(2n) \quad (14)$$

A função de onda escrita na forma da eq.14 é conhecida pelo nome de **produto de Hartree** e sugere que a função que descreve um elétron qualquer é completamente independente de todos os outros elétrons. Em outras palavras, a função de onda representada pela eq.14 corresponderia ao que se chama de **modelo de partículas independentes**.

Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital

depende unicamente das coordenadas do respectivo elétron, ou seja, se coordenadas cartesianas estiverem sendo utilizadas para descrever o sistema, as funções orbitais correspondem a:

$$\begin{aligned} \phi_1(1) &= \phi_1(x_1, y_1, z_1) \\ \phi_2(2) &= \phi_2(x_2, y_2, z_2) \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \phi_{2n}(2n) &= \phi_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}) \end{aligned}$$

Em um trabalho pioneiro, **Douglas R. Hartree** sugeriu que a equação de Schrödinger poderia ser resolvida adequada e aproximadamente da maneira sugerida acima. Para isso, desenvolveu uma expressão para o termo de repulsão eletrônica efetivo. Segundo Hartree, se em um sistema contendo dois elétrons colocar-se o elétron 1 em uma determinada posição do espaço, a energia potencial de repulsão desse elétron em relação ao campo médio produzido pelo elétron 2 em todo o espaço será :

$$\hat{v}_1(\text{ee}) = \int \frac{\phi_2^* \phi_2}{r_{12}} dr_2 \quad (15)$$

Assim, se for considerado que o sistema possui um número qualquer de elétrons, a energia de repulsão do  $i$ -ésimo elétron em relação a todos os outros será:

$$\hat{v}_1(\text{ee}) = \sum_{j=1} \int \frac{\phi_j^* \phi_j}{r_{ij}} dr_j \quad (15)$$

Com esta definição pode-se utilizar a eq.12 para obter-se informações sobre a energia, bem como sobre a distribuição eletrônica em um sistema qualquer. A eq.11 que correspondia a uma equação diferencial, agora passa a ser representada por equações integro-diferenciais e dependem do conhecimento de funções orbitais tentativa para poderem ser resolvidas. Em outras palavras, o operador de energia cinética é um operador diferencial (eq.3 e eq.4) e o operador de repulsão elétron-elétron corresponde a um operador integral. Neste último caso, o operador necessita de funções orbitais para ser definido. Desta forma, para resolver-se as equações de Hartree pode-se partir de um conjunto de funções orbitais aproximadas e utilizar o resultado da solução da eq.12 como funções tentativa para obter-se novas soluções para a eq.12 e assim sucessivamente. Com este procedimento, as equações de Hartree são auto-consistentes, ou seja, elas geram soluções que são utilizadas para refinar os próprios resultados.

Deve-se observar ainda que o somatório apresentado na eq.16 ocorre sobre todos os elétrons diferentes de  $i$ , de modo que quando estiver sendo considerada a repulsão intereletrônica sobre um elétron  $j$ , este levará em consideração a interação entre todos os outros elétrons, incluindo o elétron  $i$ . Desta forma, quando a energia eletrônica total do sistema for computada através das energias  $\epsilon_i$ , a repulsão intereletrônica estará sendo contada em dobro. Portanto, para determinar-se corretamente a energia eletrônica total através do método de Hartree deve-se utilizar a seguinte equação:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{2n} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{2n} v_i(ee) \quad (17)$$

## O princípio de Pauli

Evidências experimentais sugeriam entretanto que os elétrons apresentavam características que não estavam sendo contempladas pelo método de Hartree. Um desses aspectos correspondia a indistinguibilidade eletrônica. Um outro seria o fato de que elétrons correspondem a partículas sub-atômicas caracterizadas como férmions. Uma das características dos férmions é de que os mesmos apresentam momento de **spin** fracionário. A pergunta que surge naturalmente é: de que maneira estas informações poderiam afetar o modelo de Hartree ou então, como afetariam a visão adquirida de como os elétrons estão organizados em um sistema qualquer?

A primeira resposta vem do fato de que as funções de onda apresentadas acima levam em consideração apenas as coordenadas espaciais dos elétrons e não consideram as propriedades de spin. Para considerar-se os efeitos de spin, uma função de onda qualquer deve incluir uma quarta coordenada para cada elétron, a coordenada de spin ( $\xi$ ). Assim, a função de onda apresentada na eq.14, deve ser reescrita como:

$$\Psi(1,2, \dots, 2n) = \phi'_1(x_1, y_1, z_1, \xi_1) \phi'_2(x_2, y_2, z_2, \xi_2) \dots \phi'_{2n}(x_{2n}, y_{2n}, z_{2n}, \xi_{2n}) \quad (18)$$

As funções  $\phi'$  incluindo agora as coordenadas espaciais e de spin são denominadas de **spin-orbitais**. Uma outra característica que deve ser incluída na função de onda é que uma vez que ela representa férmions, ela deve trocar de sinal toda vez que forem efetuadas trocas nas coordenadas

de dois elétrons quaisquer, ou seja:

$$\Psi(1,2, \dots, i, j, \dots, 2n) = -\Psi(1,2, \dots, i, j, \dots, 2n) \quad (19)$$

Uma função de onda que apresenta essa propriedade é denominada de **função de onda anti-simétrica** e se a função de onda não trocar de sinal, ela será denominada de **função de onda simétrica**.

Uma maneira simples de construir-se funções de onda anti-simétricas e ainda incluir a indistinguibilidade de elétrons é através de determinantes do tipo:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \dots & \phi'_1(2n) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \dots & \phi'_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_{2n}(1) & \phi'_{2n}(2) & \dots & \phi'_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad (20)$$

O primeiro termo a direita da eq.20 corresponde apenas a um fator de normalização. Construindo-se a função de onda através deste determinante, observa-se que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais e que se for efetuada a troca de coordenadas entre esses elétrons, a função de onda trocará de sinal e será, portanto, anti-simétrica. Esta sistemática de construção de funções de onda anti-simétricas foi proposta por Slater e conseqüentemente, a função de onda obtida pela eq.20 recebeu o nome de determinante de Slater.

A utilização de determinantes de Slater no método de Hartree, por sua vez, foi a correção sugerida por **V.Fock**. Uma de suas conseqüências está no fato de que o determinante acima não permite que dois spin-orbitais sejam idênticos. Caso isso aconteça, a função de onda desaparece e portanto, não pode representar os elétrons. Essa impossibilidade de termos dois elétrons com características idênticas em um átomo ou molécula foi denominada de **princípio de exclusão de Pauli**.

Os spin-orbitais podem ainda ser fatorados se considerar-se que as coordenadas espaciais são independentes das coordenadas de spin, ou seja:

$$\phi'_i(x_j, y_j, z_j, \xi_j) = \phi'_i(x_j, y_j, z_j, \xi_j) \varpi(\xi_j) \quad (21)$$

Sendo  $\varpi(\xi_j)$  a função de spin. Observações experimentais sugerem que só existem duas funções de spin possíveis, denominadas de  $\alpha(\xi)$  e  $\beta(\xi)$ . Cada uma destas funções de spin está associada a um momento magnético de spin específico. A função  $\alpha$  está associada a elétrons com projeção de momento de spin de  $+\frac{1}{2}\hbar$  e função  $\beta$  a  $-\frac{1}{2}\hbar$ .

É comum associar-se o princípio de Pauli a números quânticos. Entretanto, isto não passa de uma maneira de caracterizar os diferentes spin-orbitais em termos das características próprias das funções espaciais e de spin. Por exemplo, se dois elétrons são descritos por uma mesma função orbital, então um dos elétrons deve ser descrito por uma função de spin  $\alpha$  e o outro por uma função  $\beta$ . Se ambos possuírem também a mesma função de spin a função de onda desaparece. Entretanto, suponhamos que as funções espaciais possam ser representadas como funções do átomo de hidrogênio. Se isso ocorrer as funções orbitais podem ser caracterizadas pelos números quânticos  $(n, l, m)$  e uma vez que as funções de spin podem ser caracterizadas pelos valores  $+1/2$  e  $-1/2$ , então cada função spin-orbital poderia ser identificada pelos números quânticos:

$$\left( n, l, m, \left\{ \begin{array}{l} + 1/2 \\ - 1/2 \end{array} \right\} \right)$$

Como conseqüência, para que a função de onda possa descrever corretamente os pares eletrônicos, é necessário que o conjunto dos quatro números quânticos seja diferente para cada um dos elétrons. No exemplo de que os dois elétrons estão em um mesmo orbital, a única possibilidade de construir-se uma função de onda é admitindo-se que os números quânticos de spin sejam diferentes. Esta possibilidade pode ser generalizada para sistemas multieletrônicos declarando-se que em um mesmo orbital não podem existir mais do que dois elétrons e que os mesmos devem possuir spins diferentes.

A utilização de funções de onda anti-simétricas por Fock introduziu um princípio automático de restrição do número de elétrons por orbitais. Curiosamente, embora o desenvolvimento matemático tenha se tornado mais complexo, as equações finais são muito semelhantes à Eq.12. A primeira diferença está no fato de que pode-se utilizar a mesma função orbital para acomodar um par de elétrons. O outro aspecto é que nas equações de Fock, o termo de repulsão eletrônica apresentava características puramente coulômbicas. Com o uso das funções de onda anti-simétricas verifica-se que o termo de repulsão eletrônica apresenta uma componente coulômbica e uma outra de natureza puramente quântica, denominada de termo de troca. Pode-se dizer que esse termo de troca constitui-se em uma primeira correção dos efeitos de correlação eletrônica no modelo de Hartree.

## O método de Hartree Fock Roothaan

O método de Hartree-Fock tornou-se extremamente popular, entre outras coisas, pela qualidade dos resultados produzidos ao ser aplicado em cálculos de propriedades atômicas e moleculares. Entretanto, havia um outro problema extremamente importante a ser solucionado: qual deveria ser a forma matemática das funções orbitais? Enquanto que para cálculos atômicos as equações de Hartree-Fock podiam ser resolvidas numericamente, para moléculas, este mesmo procedimento demonstrava ser computacionalmente inadequado. Uma solução que tornou-se amplamente difundida e aplicada para cálculos de propriedades eletrônicas de qualquer sistema imaginável, foi o método proposto por Roothaan.

Roothaan sugeriu que funções que fossem utilizadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos de funções que representassem orbitais atômicos. Se considerarmos que orbitais atômicos de sistemas multieletrônicos são funções aproximadas, a mesma idéia poderia ser utilizada para construí-los através de funções matemáticas que permitissem computacionalmente cálculos precisos de propriedades atômicas e moleculares. Este método ficou conhecido como o método de combinação linear de orbitais atômicos (linear combination of atomic orbitals - LCAO). A sugestão de Roothaan não foi a criação das combinações lineares dos orbitais atômicos, mas a sua utilização através das equações de Hartree-Fock. Genericamente, pode-se dizer que orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma auto-consistentes como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base.

Antes de procurar explorar os tipos de funções de base, é conveniente verificar quais as implicações matemáticas nas equações de Hartree-Fock da utilização da LCAO. Este é um tratamento complexo e será abordado de maneira superficial através de um sistema em que os elétrons encontram-se todos emparelhados e que, portanto, em cada orbital atômico ou molecular serão encontrados dois elétrons.

Inicialmente deve-se considerar que um orbital atômico ou molecular pode ser escrito através da expansão:

$$\phi_i = \sum_{k=1}^n c_{ik} \chi_k \quad (22)$$

onde  $c_{ik}$  corresponde a coeficientes de combinação linear que representarão os orbitais  $\phi_i$  como misturas

de  $m$  funções de base  $\chi_k$  previamente escolhidas. Cada orbital atômico ou molecular terá seu próprio conjunto de coeficientes que apresentará propriedades características daquele orbital.

Para simplificar a notação, a eq.12 será reescrita como:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (23)$$

onde o operador de energia de Fock foi substituído por  $\hat{F}$ . A eq.23 nos diz que cada orbital atômico ou molecular será representado por uma equação de autovalores. Substituindo-se a eq.22 na eq.23 tem-se:

$$\hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (24)$$

As únicas coisas conhecidas nesta equação são as funções  $\chi_k$  e o operador inicial de Fock. A solução desta equação implica em determinar os valores dos coeficientes de combinação linear de todos os orbitais ocupados e as respectivas energias. Considerando-se que tem-se um conjunto de  $m$  funções do tipo  $\chi$ , inicia-se o processo de solução multiplicando-se a equação acima por cada uma das funções  $\chi_k$  e integra-se sobre todo o espaço de variáveis. Isto criará um conjunto de  $m$  equações do tipo:

$$\int \chi_l \hat{F} \sum_k c_{ik} \chi_k d\tau = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \int \chi_l \chi_k d\tau \quad (25)$$

Esta equação pode ser rearranjada para:

$$\sum_k c_{ik} \left( \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \left( \int \chi_l \chi_k d\tau \right) \quad (26)$$

ou empregando-se uma notação simplificada para as integrais entre parentes, como:

$$\sum_k c_{ik} F_{lk} = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} S_{lk} \quad (27)$$

onde:

$$F_{lk} = \int \chi_l \hat{F} \chi_k d\tau \quad (28)$$

e

$$S_{lk} = \int \chi_l \chi_k d\tau \quad (29)$$

A integral  $F_{lk}$  corresponde a integral de energia empregando as funções  $\chi_k$  e  $\chi_l$  e a integral  $S_{lk}$  corresponde a uma integral denominada de **integral de recobrimento** e corresponde a uma medida da sobreposição das funções  $\chi_k$  e  $\chi_l$ .

Na literatura normalmente a eq.27 é rearranjada para:

$$\sum c_{ik} (F_{lk} - \varepsilon_i S_{lk}) \quad (30)$$

Uma solução trivial, mas não desejada para esta equação, seria considerar que todos os coeficientes de combinação linear fossem iguais a zero. Isto satisfaria a eq.30, mas não proporcionaria nenhum resultado fisicamente interessante. Uma solução não trivial pode ser obtida através do uso de determinantes.

Considerando-se apenas o orbital  $k$  pode-se agrupar as  $m$  equações envolvendo este orbital da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} c_{1k}(F_{11} - \varepsilon_k S_{11}) + c_{2k}(F_{12} - \varepsilon_k S_{12}) + \dots + c_{mk}(F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m}) &= 0 \\ c_{2k}(F_{21} - \varepsilon_k S_{21}) + c_{2k}(F_{22} - \varepsilon_k S_{22}) + \dots + c_{mk}(F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m}) &= 0 \\ &\vdots \\ c_{mk}(F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1}) + c_{2k}(F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2}) + \dots + c_{mk}(F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{equação 31})$$

Esta equação pode ser representada na forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{mk} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{equação 32})$$

A solução para Equação 32 pode ser obtida se o determinante da matriz a esquerda for igual a zero:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_k S_{11} & F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_k S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_k S_{21} & F_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_k S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_k S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_k S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_k S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{equação 33})$$

Desta forma, determina-se os valores de  $k$  e substituindo-se estes valores na eq.32 obtém-se os coeficientes de

combinação linear do respectivo orbital molecular. Uma vez que o operador de Fock e consequentemente os elementos  $F_{kl}$  da eq.33 dependem da função de onda, ou seja, dos coeficientes de combinação linear dos orbitais, utiliza-se estes coeficientes para reescrever-se os elementos  $F_{kl}$ , determinando-se novamente os valores das energias e coeficientes dos orbitais. Este processo é repetido até que os mesmos apresentem convergência até um valor previamente escolhido.

A eq.32 pode também ser escrita de uma maneira computacionalmente mais conveniente, como:

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (34)$$

ou, se todos as equações referentes a todos os orbitais moleculares forem agrupados em uma única equação, tem-se:

$$FC = \varepsilon SC \quad (35)$$

Esta equação apresenta características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes de combinação linear e as energias dos orbitais moleculares. Popularmente esta representação matricial é também denominada de **equação secular**.

Um aspecto extremamente importante diz respeito as possíveis soluções obtidas através da eq.35. Como pode ser observado, as dimensões das matrizes representadas pela eq.35 são da ordem de  $m \times m$ , o que corresponde a obter um número de soluções (orbitais e energias orbitais) maior do que o necessário. O número de orbitais duplamente ocupados,  $n$ , é sempre menor ou, em raras ocasiões, igual ao número de funções de base,  $m$ . A escolha das soluções desejadas é feita através dos orbitais que apresentam menor energia. Em outras palavras, através da solução da eq.35, obtém-se  $m$  diferentes orbitais moleculares. Organiza-se estes orbitais em ordem crescente de energia e escolhe-se os  $n$  orbitais de menor energia. Através da especificação dos orbitais ocupados pode-se determinar a energia eletrônica total do sistema e determinar o valor de qualquer outra propriedade de interesse.

Os orbitais desocupados ou virtuais e as respectivas energias obtidas através da solução da eq.32 não são caracterizados corretamente. A definição do operador de Fock leva em consideração a distribuição eletrônica e consequentemente todos os orbitais ocupados, mais precisamente, a interação de cada um dos elétrons em um determinado orbital em relação ao campo médio de todos os outros orbitais ocupados. Desta forma, os orbitais virtuais são obtidos experimentando a interação de um

elétron nesse orbital com todos os orbitais ocupados. Consequentemente, os orbitais virtuais apresentam uma característica mais próxima dos orbitais do íon negativo em um estado excitado, do que do sistema neutro.

Outros aspectos importantes também devem ser discutidos com relação a eq.32. A simplificação utilizada acima para apresentar as equações de Hartree-Fock-Roothaan escondem uma consideração importante que deve ser salientada. Em primeiro lugar, admitiu-se que a eq.23 pudesse ser utilizada como ponto de partida e em função dela efetuou-se a substituição da expansão dos orbitais atômicos e/ou moleculares em termos de funções de base, chegando-se finalmente na representação da equação secular. Entretanto, uma demonstração rigorosa utiliza uma ferramenta extremamente importante denominada de **ajuste variacional**. Através de demonstrações rigorosas percebe-se que os coeficientes de combinação linear são obtidos em função da minimização da energia eletrônica total do sistema. Em outras palavras, ao resolver-se a eq.32 estão sendo escolhidos os coeficientes de combinação linear das funções de base que minimizam a energia eletrônica total do sistema. Estes não são os únicos parâmetros que podem ser ajustados para que a energia eletrônica seja mínima. Existem outros parâmetros que estão incorporados no tipo de função de base que está sendo utilizado. Qualquer destes ajustes que levam a energia eletrônica a um mínimo, correspondem a aplicação do **método variacional**.

Esta última consideração sugere pelo menos mais dois pontos a serem esclarecidos: a) qual deve ser o tipo de função de base que pode ser utilizado para representar apropriadamente os orbitais atômicos ou moleculares? e b) qual o número de funções de base deve ser utilizado? Estas duas perguntas correspondem ao cerne de um dos maiores problemas a ser solucionado ou pelo menos considerado quando se procura utilizar o método de Hartree-Fock-Roothaan.