



UNIVERSIDADE
FEDERAL
DE PERNAMBUCO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE

NÚCLEO DE FORMAÇÃO DOCENTE

FÍSICA-LICENCIATURA

**APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAN EM POÇOS QUÂNTICOS
UNIDIMENSIONAIS: UMA PROPOSTA DE TRANSPOSIÇÃO DIDÁTICA**

José Roberto da Silva

Orientador: Augusto César Lima Moreira

CARUARU

2014



UNIVERSIDADE
FEDERAL
DE PERNAMBUCO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE

NÚCLEO DE FORMAÇÃO DOCENTE

FÍSICA-LICENCIATURA

**APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHANN EM POÇOS
QUÂNTICOS UNIDIMENSIONAIS: UMA PROPOSTA DE TRANSPOSIÇÃO
DIDÁTICA**

Monografia apresentada no curso de
graduação à Universidade Federal de
Pernambuco para conclusão do curso de
Licenciatura em Física.

Orientador: Augusto César Lima Moreira

CARUARU

2014

Catálogo na fonte:
Bibliotecário Aécio Oberdam/CRB-4: 1895

S586a Silva, José Roberto da.
Aproximação de Hartree – fock - roothann em poços quânticos unidimensionais: uma proposta de transposição didática/ José Roberto da Silva - Caruaru: O Autor, 2014.
92f. ; il.; 30 cm.

Orientador: Augusto César Lima Moreira.
Monografia – Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Núcleo de formação docente, curso de licenciatura em Física, 2014.
Inclui referências

1. Transposição didática. 2. Hartree – Fock - Roothann. 3. Poço quadrado infinito. I. Moreira, Augusto César Lima (Orientador). II. Título.

530 CDD (23. ed.) UFPE (CAA 2014-005)



Campus
AGRESTE

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
GRADUAÇÃO EM FÍSICA – LICENCIATURA

**PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA NA
DISCIPLINA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

JOSÉ ROBERTO DA SILVA

Título

**“APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHANN EM POÇOS
QUÂNTICOS UNIDIMENSIONAIS: UMA PROPOSTA DE
TRANSPOSIÇÃO DIDÁTICA”**

A comissão examinadora composta pelos professores: AUGUSTO CÉSAR LIMA MOREIRA, NFD/UFPE; PAULO HENRIQUE RIBEIRO PEIXOTO, NFD/UFPE e KÁTIA SILVA CUNHA, NFD/UFPE, sob a presidência do primeiro, consideram o graduando **JOSÉ ROBERTO DA SILVA APROVADO.**

Caruaru, 27 de fevereiro de 2014.

JOÃO F. L. DE FREITAS

Coordenador do curso de Física –
Licenciatura

AUGUSTO C. L. MOREIRA

Orientador e 1º Examinador

PAULO H. R. PEIXOTO

2º Examinador

KÁTIA SILVA CUNHA

3º Examinador

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho de conclusão de graduação à minha família, em especial à minha mãe, que sempre acreditou em tudo que eu faço e que sempre me repreendeu na hora certa, e também aos professores, colegas de classe e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado esperança e paciência na elaboração desse trabalho, à minha família, em especial à minha mãe, aos meus colegas de turma que durante toda a graduação compartilharam os seus conhecimentos, experiências que de certa forma me incentivaram e me ajudaram na elaboração desse trabalho e a todos os meus professores que se dedicaram ao máximo na minha formação.

RESUMO

Este trabalho consiste em apresentar uma proposta de transposição didática apoiando-se na teoria de Chevallard (1991) e Marie-Alberte Joshua (1982). Nessa teoria são estudados os processos de transformação do saber científico para o saber ensinado que são saberes dominado por grupos sociais diferentes, mas com elementos comuns ligados ao saber, que se interligam, coexistem e se influenciam. O conteúdo que será apresentado como saber científico será o método de HFR. Esse método é um dos mais utilizados em cálculos de estrutura eletrônica da matéria e com ele é possível resolver a equação de Schrödinger aplicada a um sistema de N elétrons interagentes, de forma aproximada. Para tornar as aplicações envolvida nesse método passível de ser ensinado em cursos não-específicos, ou seja, para transformá-las num saber a ensinar, serão utilizados nesse trabalho dois “recursos didáticos”. O primeiro será a análise do saber sábio. A partir da análise de livros, artigos e sites, buscaremos os principais elementos envolvidos na teoria de HFR que a torna tão complicada de ser ensinada para alunos de Licenciatura em Física e Química. A segunda será uma aplicação. Aplicaremos esse método ao poço de potencial unidimensional infinito, através de um modelo bem simples, porém muito importante, que geralmente é visto no curso de física moderna durante a graduação.

PALAVRAS CHAVES: Transposição Didática, Hartree-Fock-Roothann, Equação de Schrödinger, Saber Científico, Saber Ensinado, Poço Quadrado Infinito.

SUMÁRIO

LISTAS DE ABREVIATURAS	09
LISTAS DE FIGURAS	09
LISTAS DE TABELAS	10
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	11
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	11
1.2. PROBLEMÁTICA	13
CAPÍTULO II-FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1. TRANPOSIÇÃO DIDÁTICA.....	18
2.2. A NOOSFERA.....	21
2.3. A TEORIA DA TRANPOSIÇÃO DIDÁTICA SEGUNDO A VISÃO DE CHEVALLARD	22
2.4. REGRAS DA TRANPOSIÇÃO DIDÁTICA.....	23
2.5. EQUAÇÃO DE SHCRÖDINGER.....	24
2.6. O HAMILTONIANO	26
2.7. O PRODUTO DE HARTREE.....	28
2.8. DETERMINANTE DE SLATER	29
2.9. APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK.....	31
2.10. EXPRESSÃO DA ENERGIA	32
2.10.1. Contribuição do Primeiro Termo $\langle H^{mono} \rangle$	34
2.10.2. Contribuição do Segundo Termo $\langle V_{ee} \rangle$	37
2.11. PRINCÍPIO VARIACIONAL E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE UM DETERMINANTE SINGLETO	41
2.12. APROXIMAÇÃO DAS COMBINAÇÕES LINEARES	44
2.13. EQUAÇÃO DE AUTOVALOR DE HARTREE-FOCK	45
2.14. EXPANSÃO DA ENERGIA NA BASE DAS COMBINAÇÕES LINEARES	46
2.15. EQUAÇÃO DE Roothaan	51
2.16. PROCEDIMENTOS PARA O SCF	53
CAPÍTULO III- METODOLOGIA	55
3. 1. ANÁLISE DO SABER A ENSINAR	55
3.2. ANÁLISE DO LIVRO DO ALCÁCER	58
3.2.1.Exemplo do livro Alcácer: Átomo de Hélio em aproximações SCF-LCBF	58
3. 3. ANÁLISE DO LIVRO DO EISBERG	63

3. 4. ANÁLISE DO LIVRO DO LEVINE	63
3. 4.1. Exemplo do Livro do Levine: Conjunto de Base Mínima da Molécula HF (Fluoreto de Hidrogênio)	64
3. 5. ANÁLISE DO LIVRO DO SZABO.....	64
3.5.1.Exemplo do Livro do Szabo: Molécula de HeH⁺ STO-3G em Aproximações SCF	65
3. 6. CONCLUSÕES OBTIDAS A PARTIR DA ANÁLISE DOS LIVROS	68
3.7. ADAPTAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DO CICLO AUTOCONSISTENTE DO MÉTODO DE HFR	70
3. 8. POÇO QUADRADO INFINITO UNIDIMENSIONAL	72
3. 9. FUNÇÃO DELTA DE DIRAC.....	74
3.10. APLICAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS SCF NA BASE DO PQIU	75
3.11 OUTRAS TENTATIVAS PARA A MATRIZ DENSIDADE DE ORDEM ZERO....	83
CAPÍTULO IV- CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS.....	87
APÊNDICE 1	90

LISTAS DE ABREVIATURAS

CTS – Ciência, Tecnologia e Sociedade

EM – Ensino Médio

ES – Equação de Schrödinger

HF – Hartree-Fock

HFR- Hartree-Fock-Roothann

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de mais alta Energia)

LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado de mais Baixa Energia)

PD – Potencial de Dirac

PQIU – Poço Quadrado Infinito Unidimensional

RHF – *Restricted Hartree-Fock* (Hartree-Fock Restrito)

SCF – *self consistent field* (campo autoconsistente)

UHF – *Unrestricted Hartree-Fock* (Hartree-Fock não Restrito)

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema da Transposição Didática20

FIGURA 2 – Sistema de Ensino21

FIGURA 3 – Molécula com N elétrons de coordenadas r e M núcleos de coordenadas R 27

FIGURA 4 – Modelo da aproximação de HF representado por um sistema constituído por vários subsistemas possuindo um elétron de coordenada r e um núcleo de coordenada R 32

FIGURA 5 – Esquema que ilustra segundo a visão desse trabalho a adaptação do método de HFR sob os vários parâmetros da transposição Didática.....71

FIGURA 6 – Energia potencial de um Poço Quadrado Infinito Unidimensional de largura L72

FIGURA 7 – Níveis de energia do sistema após a convergência da energia. O “último” orbital ocupado HOMO com energia $E_{\text{HOMO}} = 2,5$ u.a. e o primeiro orbital desocupado (virtual) LUMO com energia $E_{\text{LUMO}} = 5,0$ u.a. (u.a. – unidades arbitrárias)

.....82

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 – Exemplo do Alcácer: Integrais de Dois Elétrons59

TABELA 2 – Exemplo do Szabo: Resultados da matriz densidade e da energia eletrônica.....67

TABELA 3 – Integrais de um Elétron.....77

TABELA 4 – Integrais de Dois Elétrons.....78

TABELA 5 – Outra Tentativa Inicial Para Construir a Matriz Densidade de Ordem Zero.....84

TABELA 6 – Mais Uma Tentativa Inicial Para Construir a Matriz Densidade de Ordem Zero.....85

CAPÍTULO I

Nesse Capítulo será realizada uma contextualização na qual será feita uma breve abordagem histórica de alguns fatos que deram origem à mecânica quântica bem como dos problemas que surgiram e que levaram ao desenvolvimento da aproximação de Hartree-Fock-Roothann. Em seguida será apresentada a problemática à qual se propõe esse texto.

INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Um dos maiores interesses da mecânica quântica é o estudo de sistemas microscópicos com dimensões próximas ou até mesmo abaixo da escala atômica como, por exemplo, átomos, elétrons, prótons e outras partículas subatômicas. À medida que esses sistemas foram sendo estudados vários fenômenos isentos de qualquer analogia clássica foram surgindo. Isso foi um fato surpreendente para a maioria dos físicos no início do século XX que acreditavam que a física estava pronta e nada mais precisava ser descoberto. Um fato que trouxe fortes implicações nas bases conceituais da mecânica clássica e que deram origem à mecânica quântica foram os estudos voltados aos fenômenos ligados à estrutura da matéria, principalmente relacionados: i) à radiação do corpo negro realizado por Max Planck em 1900, ii) aos fenômenos relacionados ao efeito fotoelétrico estudados por Einstein em 1905, iii) aos estudos do modelo nuclear de Thomson apresentado em 1904 iv), ao modelo nuclear de Rutherford apresentado em 1911, v) ao modelo atômico de Bohr proposto no ano de 1913 e vi) a teoria ondulatória de De Broglie apresentada em 1924. Esses estudos apresentaram resultados, até então, impossíveis de serem explicados pela mecânica clássica.

A mecânica quântica possui uma essência probabilística assim como vários outros fenômenos estudados pela física clássica. No entanto, nos sistemas quânticos existem fenômenos que não possuem nenhum análogo clássico. Tecnicamente, segundo a tese de Louis De Broglie apresentada em 1924, as partículas possuem comportamento ondulatório e “não faz sentido perguntar onde precisamente está a onda”. O comportamento ondulatório das partículas gera várias implicações na física. Uma delas é o princípio da indistinguibilidade que diz que as partículas não podem ser distinguidas.

Em 1926 Erwin Schrödinger encontrou uma equação de onda (análoga à equação de onda clássica) que até hoje é considerada a equação de onda que governa o movimento dos elétrons e outras partículas com massa diferente de zero. A equação de Schrodinger aplicada a um sistema envolvendo apenas um elétron ou a sistemas envolvendo mais que um elétron não interagentes é possível de ser “fatorada”, ou seja, é possível separar cada termo da equação, pois cada um deles depende apenas de suas próprias coordenadas. Contudo, o mesmo não se aplica a sistemas que levem em consideração a interação eletrônica. Realmente, essa foi uma época desafiadora tanto para os físicos quanto para os químicos sendo, talvez, a época dos maiores desafios que já foram enfrentados na história da ciência. Se por um lado eles tinham uma equação poderosa cuja solução era capaz de fornecer informações fundamentais a respeito de um sistema microscópico envolvendo partículas interagentes, por outro, essa equação somente possuía soluções analíticas para o caso de partículas não interagentes.

Várias tentativas foram feitas para resolver esse problema. Em 1928, Douglas Hartree adotou o modelo das partículas independente, sugerido por Bohr em 1923, e propôs uma forma alternativa conhecida por produto de Hartree (ver seção 2.4) para calcular a função de onda através da solução da equação de Schrödinger. Hartree percebeu que a solução numérica de problemas de muitos corpos teria de envolver automação tanto analógica quanto digital dos cálculos necessários. Contudo, os primeiros cálculos realizados por Hartree não levavam em consideração o princípio da antissimetria que está associada às partículas de spins semi-inteiro (elétrons, nêutrons e átomos). Essas partículas são conhecidas como férmions e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli que afirma que não pode haver dois elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos no mesmo orbital. Em 1930 Vladimir A. Fock

(1898-1974) modificou o método de Hartree permitindo a adoção da função de onda como sendo um determinante de Slater, que nada mais é do que um modo de conseguir funções antissimétricas (ver seção 2.5). Em 1951, Clemens C.J. Roothaan publica o seu mais famoso artigo o qual estabelece as bases definitivas para cálculos de orbitais moleculares.

Habitualmente é utilizado o termo *ab-initio*, que tem como significado “desde o princípio”, para designar métodos que têm como objetivo resolver a equação de Schrödinger para um hamiltoniano completo. Os primeiros cálculos do tipo *ab initio* Hartree-Fock sobre moléculas diatômicas foram efetuados em 1956 no MIT, utilizando como funções de base orbitais de Slater (funções de ondas que satisfazem ao princípio da antissimetria) dando início assim à química quântica computacional. Na década de setenta já existiam vários programas *ab initio* como o ATMOL, POLYATOM, IBMOL e GAUSSIAN começaram a serem usados para acelerar o cálculo de orbitais moleculares. Atualmente, destes programas, somente o GAUSSIAN continua em uso.

1.2. PROBLEMÁTICA

Em um curso de física moderna é comum a resolução da equação de Schroedinger para elétrons não interagentes, confinados em poços quânticos unidimensionais tais como: o poço de potencial infinito (também chamado de partícula na caixa) e o oscilador harmônico. Todavia, a mecânica quântica não se restringe apenas ao estudo de átomos e moléculas que possuem somente elétrons não interagentes. Para se entender um pouco dos diversos ramos da nanociência como espectroscopia, microscopia eletrônica, modelagem molecular e sobre as demais áreas que envolvem métodos de cálculo da estrutura da matéria é necessário saber lidar com sistemas mais sofisticados, envolvendo elétrons interagentes.

As pesquisas em nanociência representam, hoje, um dos maiores interesses no mundo e tem como objetivo estudar sistemas mais sofisticados (envolvendo elétrons interagentes). Tais estudos possibilitam o entendimento, a manipulação e o

uso da estrutura da matéria a nível atômico e molecular, ou seja, a dimensões de 1 a 100 nanômetros. Uma de suas aplicações é a nanotecnologia que aparece associada a diversas áreas do conhecimento como a medicina, física, química, engenharia e informática e que promete uma grande revolução tecnológica. Os resultados obtidos pelas pesquisas desenvolvidas nessa área se manifestam no cotidiano das pessoas de várias formas: através de produtos químicos (alguns relacionados à estética), da nanorrobótica, dos aparelhos eletrônicos avançados, da saúde (desenvolvimento de exames diagnósticos em nanoescala e implementação de modalidades terapêuticas) dentre outros. Além disso, várias outras pesquisas tem sido desenvolvidas nessa área. Isso significa que o conhecimento está sendo desenvolvido de forma muito rápida e dinâmica principalmente no que diz respeito à estrutura da matéria, sendo necessário urgentemente o desenvolvimento de propostas de ensino que possam explicá-los.

Na natureza os elétrons interagem entre si. Paradoxalmente, o grau de sofisticação nos cursos de física moderna tende à “sofisticação matemática” de problemas como o átomo de hidrogênio que, impreterivelmente, recai em funções especiais (harmônicos esféricos e polinômios de Laguerre), mas que ainda assim, envolvem apenas elétrons não interagentes. Assim, vemos que métodos para se tratar o problema de muitos corpos como a aproximação de Hartree-Fock (foco deste trabalho), a teoria do funcional da densidade, dentre outros, ficam relegados a cursos como os de química quântica e física molecular, ou seja, para cursos direcionados a pesquisadores na área. Ainda assim, em tais cursos, a intenção de se tratar “sistemas realistas” traz consigo operações matemáticas demasiadamente complexas envolvendo funções especiais. Dessa forma, os conceitos subjacentes à teoria de Hartree-Fock, por exemplo, acabam perdendo o foco em detrimento do “maquinário matemático” inerente ao método. Para piorar a situação, softwares fechados de química quântica e física molecular “trazem” tais métodos de maneira otimizada sob o ponto de vista computacional. O fácil manuseio destes softwares muitas vezes faz com que tais métodos adquiram status de “caixa preta”, por parte dos estudantes.

Entendemos que a formação dos professores deve envolver atividades epistemológicas que o permitam compreender o mundo que os cerca, pois só assim é possível entender como o mundo é projetado. Além disso, os professores (ou os

futuros professores-alunos de licenciaturas) devem ter em mente que os alunos estão envolvidos em um mundo de som, imagem, e virtualidades e que a televisão e, hoje, a Internet, são janelas para o mundo que pode lhes dar uma visão distorcida da realidade (Iolanda Cortelazzo, 2000). É aqui que entra um dos maiores e importantes desafios do educador que é articular o cotidiano do aluno de acordo com sua realidade com o conteúdo programático proposto pelo currículo da escola. Segundo Libâneo (1998, p.84):

Os educadores críticos estão desafiados a repensar objetivos e processos pedagógicos-didáticos em sua conexão com as relações entre educação e economia, educação e sociedade técnico-científica-informacional, para além dos discursos contra o domínio do mercado e a exclusão social.

Diante dessas considerações fica evidente a importância do ensino dos métodos de HF nas licenciaturas uma vez que a aprendizagem dos conceitos que a compõe leva a uma compreensão mais detalhada de diversos fenômenos quânticos presentes no dia-dia. Além disso, devemos ter em mente que esses alunos de licenciatura serão os futuros professores que terão que ensinar conceitos relacionados ao cotidiano cada vez mais “nanoscopicamente projetado”, aos alunos do ensino médio (EM). É claro, que esses conceitos não devem ser tratados no EM com o mesmo formalismo que trataremos aqui, até porque nossa proposta é que as aplicações do método de HF sejam abordadas na graduação e não no EM. Mas, os alunos de licenciatura que realmente desejam seguir carreira na área da educação como professor, em algum momento, certamente, se envolverão em situações do cotidiano do aluno que estejam relacionados a algum fenômeno quântico dessa natureza. Aliás, a MQ está em toda parte, nos computadores, painéis de carros, leds, aparelhos eletrônicos, nos celulares dos alunos, enfim, na Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS), a mecânica quântica tem desempenhado um dos papéis centrais, particularmente ao que se refere às inovações tecnológicas. Nesse sentido, o objetivo central no Ensino Médio é desenvolver a alfabetização científica e tecnológica voltada para a cidadania, no sentido de permitir que o aluno possa compreender e tomar decisões responsáveis sobre questões de ciência e tecnologia na sociedade e atuar na solução de tais questões. (AIKENHEAD, 1994, p.5). Isso

somente será possível se os futuros professores de licenciatura em física tiverem uma boa formação principalmente no que diz respeito aos conceitos básicos da mecânica quântica.

Neste trabalho escolhemos o método de Hartree Fock (HF) com o qual iremos desenvolver um “saber a ensinar”. O método de HF é um método iterativo capaz de resolver a equação de Schrödinger de forma aproximada para um sistema de N elétrons interagentes através de uma solução autoconsistente. Vale salientar que as equações podem ser obtidas pelo método variacional e também através da teoria da perturbação que descreve sistemas complexos através de sistemas mais simples, adicionando hamiltonianos perturbativos ao mesmo. Nesse trabalho será utilizado somente o método variacional. Embora esse método seja um dos mais utilizados nos cálculos da estrutura eletrônica da matéria, uma das principais aplicações da mecânica quântica, geralmente tal método não chega a ser ensinado no curso de graduação em disciplinas de física moderna ou de química quântica. Mesmo em cursos de pós-graduação, os passos inerentes à implementação do método são abordados de forma bem limitada. Entendemos que os conceitos relacionados ao método de HFR e a sua aplicação, devido à importância no desenvolvimento da mecânica quântica e em fenômenos do dia-dia também desempenharia um papel tão importante na formação de um professor de física ou de química quanto os diversos conceitos de mecânica quântica que geralmente são vistos nesses cursos. Nesse método podemos ver claramente a essência probabilística da mecânica quântica desenvolvida a partir de métodos iterativos e também de aproximações que se baseiam no método variacional.

Conforme dito anteriormente, a grande dificuldade em abordar esse método na graduação provém do fato de que as expressões que surgem no cálculo dos elementos de matriz dos operadores (energia cinética, atração elétrons-núcleos, Coulomb e troca) envolvem funções especiais tais como polinômios de Laguerre e Harmônicos esféricos estudados geralmente em cursos de física-matemática. Além disso, o número de integrais depende do número de funções de base que são utilizados. Se duas funções de base acarretam em 16 integrais (de dois elétrons), três funções de base acarretariam em 81 integrais. Se utilizarmos mais de três funções o número de integrais será ainda maior, o que acaba tornando inviável uma solução “puramente analítica”, sendo necessário então o uso de programas

computacionais. Isso deixa claro que esse conteúdo é extenso, trabalhoso e envolve uma matemática bastante complicada, sendo quase impossível de ser visto profundamente no curso de física moderna (ou química quântica) que já possui um número muito grande de conteúdos. Porém, o objetivo desse trabalho é justamente buscar recursos e estratégias que possam tornar a aplicação do método de Hartree-Fock-Roothann (procedimentos do ciclo autoconsistente) acessível aos alunos de graduação sem a necessidade de um estudo aprofundado em funções especiais.

Esse processo de adaptação do conhecimento para que possa torná-lo passível de ser ensinado, acessível não apenas a especialistas, mas a uma esfera maior de pessoas é abordado através do conceito de transposição didática. Esse termo foi empregado inicialmente pelo sociólogo francês Michel Verret, na sua tese de doutorado *Le temps des études*, publicada em 1975. Nesse trabalho, Verret propõe-se a fazer um estudo sociológico da distribuição do tempo das atividades escolares, visando contribuir para a compreensão das funções sociais dos estudantes. Posteriormente, o termo da “transposição Didática” é empregado por Yves Chevallard, um didata francês do ensino das matemáticas, como uma análise do caminho que percorre o saber, desde a sua produção científica, até a sua entrada no contexto escolar, chegando também à sala de aula (Chevallard, 1991). Entretanto, o estudo sobre os processos de adaptação do conhecimento para se tornarem ensináveis não se limita somente aos trabalhos de Verret e Chevallard. Lopes (1999), por exemplo, propôs o conceito de mediação didática. Perrenoud (1998) afirma ter concebido a noção de “transposição pragmática”. Na concepção de Chevallard esse seria um processo de “transformação adaptativa” a um contexto (Chevallard, 1997b, p.4-5).

Esses autores discutem de fato, apesar de algumas diferenciações, as mudanças que sofre o conhecimento no processo de ser ensinado, partindo da premissa explícita da existência de uma distância entre o saber a ensinar e os objetos de ensino definidos enquanto tal. Nesse sentido apontando uma diferença entre a prática de ensino e a prática da invenção/criação.

Nesse trabalho iremos nos basear no conceito de transposição didática segundo a visão de Yves Chevallard e Marie Alberte Joshua.

CAPÍTULO II

Nesse Capítulo será apresentada a teoria pedagógica na qual esse trabalho fundamenta-se e também será feita uma abordagem teórica do método de HFR e das propriedades matemática envolvida na teoria.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. TRANSPOSIÇÃO DIDÁTICA

Os pressupostos teóricos que fundamentam este trabalho baseiam-se no conceito de transposição didática segundo a visão de Yves Chevallard e Marie Alberte Joshua. Esse conceito sempre surge quando se busca uma adaptação do conhecimento para poder ensiná-lo, ou seja, quando se toma um conteúdo de um saber dominado somente por uma esfera, composta exclusivamente por especialistas na área, e o transforma em um material ensinável (Chevallard, 1991). Segundo Chevallard, os trabalhos de pesquisa desenvolvidos pela comunidade científica e divulgados por meio de artigos periódicos, conferências e teses não chegam aos alunos como exatamente foi elaborado. Geralmente esses trabalhos possuem uma linguagem somente compreendida por uma pequena esfera (Cientistas especializados). Para que possa ser transposto para a sala de aula esse conhecimento deve passar por uma adaptação. A adaptação deve ser feita de forma que tal conhecimento se torne compreensível pelos alunos. Nesse sentido, a transposição nos permite compreender as modificações pela qual o saber passa até ser ensinado na sala de aula. Como bem destaca o próprio Chevallard (1991, p.39 apud, 2004, p. 45),

“Um conteúdo de saber que tenha sido definido como saber a ensinar, sofre, a partir de então, um conjunto de transformações adaptativas que irão torná-lo apto a ocupar um lugar entre os objetos de ensino. O ‘trabalho’ que

faz de um objeto de saber a ensinar, um objeto de ensino, é chamado de transposição didática.” (Chevallard, 1991, p.39)

Para Alves Filho (2000, p. 181-182) a transposição didática é um conceito recente com uma capacidade de abrangência que “[...] permite justificar tanto os processos envolvidos na construção do saber e na sua divulgação como a estruturação deste saber, quando este saber é apresentado em livros textos, [...]”.

Segundo esse conceito, a análise do processo de transformação do saber estabelece a existência de três estatutos, patamares ou níveis:

1. O Saber Sábio (*Savior Savant*): O saber sábio é aquele desenvolvido pelos especialistas de uma determinada área que constroem o conhecimento científico. Geralmente esse tipo de saber é apresentado ao público em forma de revistas e periódicos científicos.

2. O Saber a Ensinar (*Savior à Enseigné*): O saber a ensinar é uma reorganização do saber sábio apresentados na forma de uma sequência lógica, fechada, ordenada, cumulativa, crescente em dificuldade, mas ainda sim, intrinsecamente diferente do saber sábio que lhe serviu de referência. Geralmente o saber a ensinar envolve a comunidade dos professores especialistas, autores de livros didáticos dentre outros. É de certa forma uma transformação de um saber (saber sábio), compreendido basicamente por uma esfera própria, em um saber compreendido por um grupo maior que não pertence a apenas uma esfera.

3. O Saber Ensinado (*Savior Enseigné*): O Saber Ensinado é aquele desenvolvido pelo professor (tanto do ensino médio quanto do ensino superior) dentro da sala de aula que envolve a transfiguração do saber a ensinar em saber ensinado, ou seja, implica numa reestruturação dos conteúdos presentes nos livros didáticos e manuais

de ensino de acordo com seus próprios referenciais e adaptando-o ao tempo didático.

Para Friolani (2007) o saber sábio, o saber a ensinar e o saber disponível podem ser definidos como:

Saber sábio: É a produção científica resultante de uma pesquisa, porém, sem expor o processo de desenvolvimento do conceito em questão, nem o problema que gerou a pesquisa.

Saber a ensinar: É aquele que o professor escolhe para ensinar e está presente no currículo e nos manuais escolares. É geralmente adaptado pelos professores em aula, de modo que exista uma transposição (interna à instituição) entre o saber a ensinar e o saber efetivamente ensinado em aula.

Saber disponível: É o saber aprendido, construído pelo aluno e que pode ser usado como ferramenta para novas aprendizagens. (FRIOLANI, 2007, p.52)

Para Friolani (2007) a transposição didática pode ser ilustrada a partir do seguinte esquema

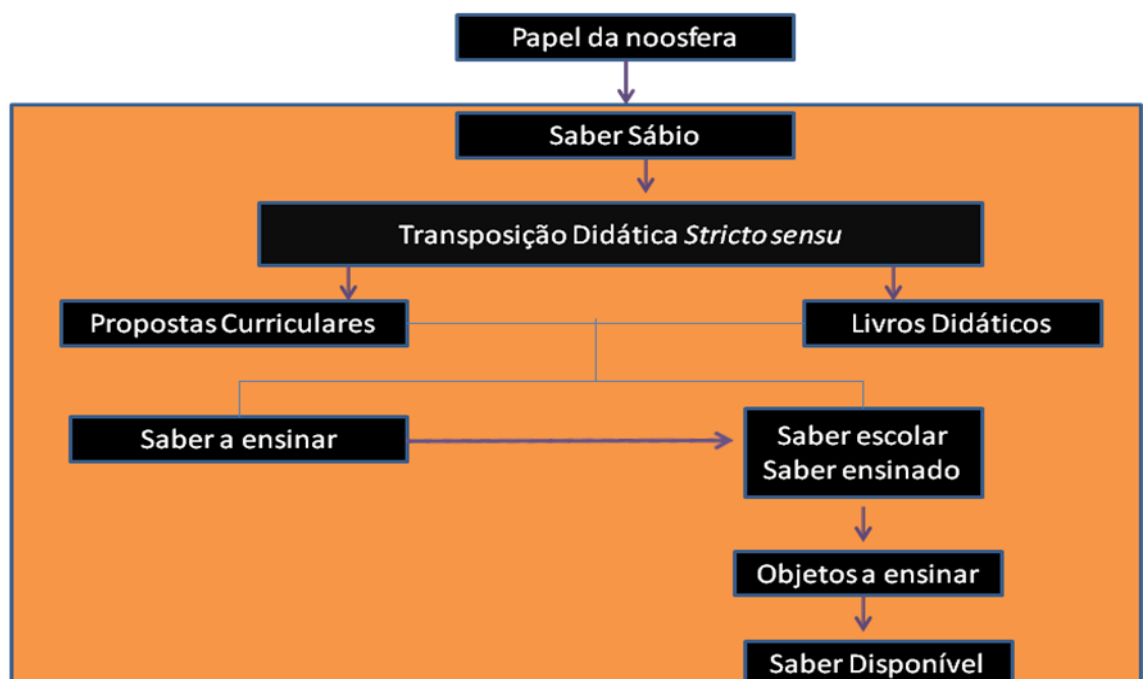


Figura 1: Esquema da Transposição Didática (FRIOLANI, 2007, p.52)

2.2. A NOOSFERA

De acordo com Pais (2002) a noosfera condiciona todo andamento do sistema didático e pode-se dizer que é cenário de interações, trocas, conflitos e negociações. Atua como intermediadora do fluxo de saberes para o sistema de ensino, ou seja,

Noosfera é o lugar onde os saberes são manipulados para fins de ensino, onde os saberes são modificados para passar de um nível de ensino a outro, lugar onde é pensado o funcionamento didático. A Noosfera é considerada o centro operacional do processo de transposição. Sua finalidade é estabelecer a interação entre o sistema de ensino e seu entorno, proporcionando a seleção dos elementos do “saber sábio”, que devem advir “saber a ensinar”. (BERNAL, 2004, p. 21)

Segundo Chevallard, a noosfera seria, por definição, um espaço de conflito, de disputa: a compatibilização em questão é uma construção social, não um movimento espontâneo ou natural.

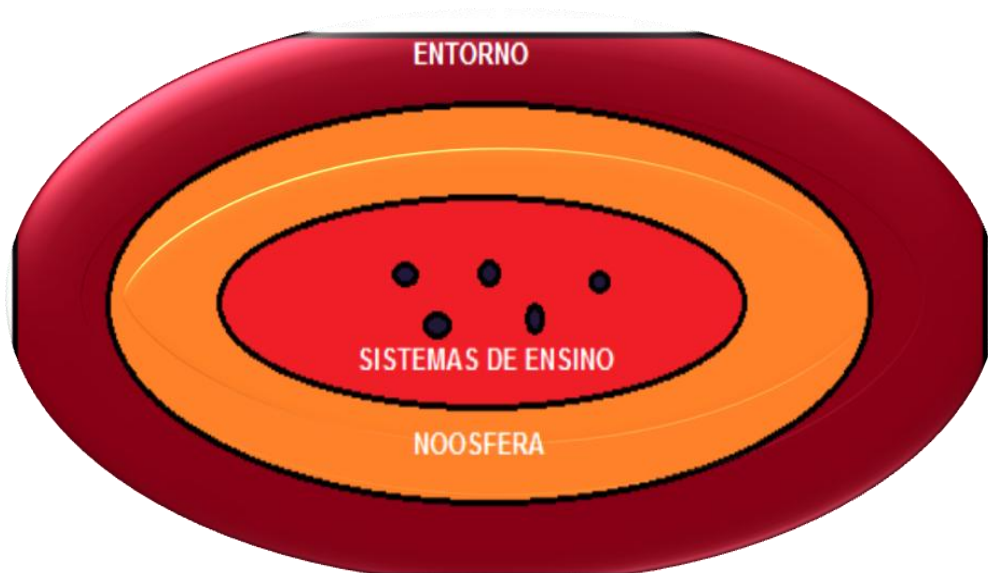


Figura 2: Sistema de ensino

A figura 2 mostra um esquema da representação do sistema didático segundo a visão de Chevalard. No entorno social estariam incluídos as famílias dos estudantes, as instâncias políticas de decisão; nos sistemas de ensino atuam professores e alunos. Na noosfera estariam os representantes da sociedade, especialistas em geral. A noosfera seria encarregada de realizar a interface entre a sociedade e as esferas de produção de saberes delas participando em posições diferenciadas.

2.3. A TEORIA DA TRANSPOSIÇÃO DIDÁTICA SEGUNDO A VISÃO DE CHEVALLARD

A especificidade do trabalho de Chevallard reside no desenvolvimento de um modelo de ensino para a análise dos sistemas de ensino, referido especificamente à Didática (não sociológico, psicológico ou instrumental) propondo como eixo estruturante para esse modelo, a discussão do saber escolar, enquanto a esfera da produção dos saberes move-se pela busca da resolução de problemas colocados pela comunidade de pesquisadores, a esfera do ensino não é impulsionada pela necessidade de solução de problemas, mas sim pela “contradição antigo/novo”, ou seja, a necessidade de os objetos de ensino remeterem-se àquilo que já é conhecido pelo aluno, ao mesmo tempo, que devem aparecer como novidade. Aponta o autor um reconhecimento da especificidade epistemológica: contextos com demandas igualmente diferenciadas, como o são os contextos de produção dos saberes e os contextos das relações didáticas. Nesse sentido, Lopes afirma que:

Mas além da crítica de Forquin, defendo que o papel da epistemologia não se resume à discussão da validade epistemológica dos saberes, mas na possibilidade de introduzir uma nova forma de compreender e questionar o conhecimento, internamente, na sua própria forma de se constituir (1999, p.167)

Chevallard define o conhecimento como a própria relação pessoal ou institucional estabelecida com os objetos do mundo. A busca individual ou coletiva

desse conhecimento constituiria o estudo. A didática, por sua vez, seria a “ciência do estudo”, ou ainda a ciência do didático, posto que este é entendido aqui como o adjetivo que corresponde ao substantivo estudo.

Chevallard enfatiza ainda a ênfase no papel do professor que se diferencia do papel do aluno em duas instâncias: uma primeira que diz respeito à relação com o saber e uma segunda que diz respeito ao tempo de saber. Em relação ao primeiro, o professor domina o saber a ensinar em um nível mais abstrato do que seria possível para o aluno atingir em um primeiro momento de estudo; além disso, o professor precisa conhecer também a maneira de ensiná-lo. Em relação ao segundo item, o tempo se constituiria da seleção, organização e sistematização do conteúdo a ser ensinado. Assim, o professor pode prever e mesmo decidir sobre a introdução de novos objetos transacionais. Entretanto, a possibilidade de controle da dimensão temporal do funcionamento didático encontra na subjetividade de cada aluno um limite que inviabiliza a pretensão de um tempo didático único. A “ficção” de um tempo de aprendizagem determinado exclusivamente pelo tempo de ensino é desestabilizada, pois, para alguns, o tempo legal significará o fracasso escolar e, para outros, um “freio”, uma limitação das suas possibilidades.

A transposição então, não se trata apenas de uma estratégia de ensino, mas uma concepção sobre o papel do professor no ensino.

2.4. REGRAS DA TRANSPOSIÇÃO DIDÁTICA

Para facilitar a análise dos diferentes tipos de saberes Astolfi (1997, apud ALVES FILHO, 2000a, p.182) tomando como base os trabalhos desenvolvidos por Chevallard e Joshua estabelecem algumas diretrizes que nortearam o processo de transformação pelo qual passam o saber sábio até o saber ensinado.

Regra 1 - Modernizar o saber escolar.

A modernização faz-se necessária, pois o desenvolvimento e o crescimento da produção científica são intensos. Novas teorias, modelos e interpretações científicas, e tecnológicas forçam a inclusão desses novos

conhecimentos nos programas de formação (graduação) de futuros profissionais.

Regra 2 - Atualizar o saber a ensinar.

Saberes ou conhecimentos específicos, que de certa forma já se vulgarizaram ou banalizaram, podem ser descartados, abrindo espaço para introdução do novo, justificando a modernização dos currículos.

Regra 3 - Articular saber velho com saber novo.

A introdução de objetos de saber novos ocorre melhor se articulados com os antigos. O novo se apresenta como que esclarecendo melhor o conteúdo antigo, e o antigo hipotecando validade ao novo.

Regra 4 - Transformar um saber em exercícios e problemas.

O saber sábio, cuja formatação permite uma gama maior de exercícios, é aquele que, certamente, terá preferência frente a conteúdos menos operacionalizáveis. Esta talvez seja a regra mais importante, pois está diretamente relacionada com o processo de avaliação e controle da aprendizagem.

Regra 5 - Tornar um conceito mais compreensível.

Conceitos e definições construídos no processo de produção de novos saberes elaborados, muitas vezes, com grau de complexidade significativo, necessitam sofrer uma transformação para que seu aprendizado seja facilitado no contexto escolar.

2.5. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Em 1927 quando C. J. Davisson e L. H. Germer confirmaram experimentalmente a hipótese de Louis de Broglie (1892-1987), que associava propriedades ondulatórias à matéria, ou seja, afirmava que o comportamento dual, onda-partícula, da radiação também se aplicava à matéria. A partir de então houve entre os físicos e químicos a necessidade de desenvolver uma teoria análoga à teoria ondulatória da luz que explicasse a manifestação das propriedades ondulatórias dos elétrons. Em 1925 o austríaco Erwin Schrodinger já estudava a hipótese proposta por Louis de Broglie e buscava explicações do modo como Louis de Broglie associava o comportamento ondulatório das partículas (Tipler, 2010). Na época o conceituado físico e químico Petrus Joseph Wilhelm Debye (1884-1966)

propôs que o comportamento ondulatório do elétron (caso esse comportamento existisse) deveria resultar de uma equação de onda. Isso, de fato, não se verificava na teoria de Broglie. No fim de 1925, Erwin Schrodinger decide passar as férias de fim de ano em Vila Herwig, nos Alpes Suíços, com uma amante misteriosa que combinou encontrá-la em um dos anexos de uma clínica onde já havia sido tratado de uma suspeita infecção de tuberculose em 1922 (MOORE, 1989, p. 194-195 apud, PIZA, 2007). Tudo indica que ele aproveitou grande parte desse tempo para tentar representar a hipótese de de Broglie matematicamente, encontrando a tal equação de onda proposta por Debye. Embora não conste nos registros sua estadia na clínica no fim de 1925, o conceituado físico Wilhelm (Willy) Wien (1864-1928) que recebera o prêmio Nobel de 1911 por seus importantes trabalhos relativos ao problema da radiação de corpo negro, recebeu uma carta de Schrodinger, nesse período, supostamente enviada daquela tal clínica. Nessa carta estava escrito:

“No momento estou batalhando com uma nova teoria atômica. Se ao menos eu soubesse mais matemática! Estou muito otimista com relação a esta coisa, e acredito que se por fim (...) eu conseguir resolvê-la, há de ser muito bonita. Acho que posso especificar um sistema vibrante cujas frequências características são as dos termos do hidrogênio, e de um relativamente natural, sem suposições ad hoc [quer dizer, sem suposições sob medida para obter o resultado que se espera ou deseja obter]”. (PIZA, 2007, p. 42).

Ao retornar a Zurique, em seu segundo seminário conjunto com a Escola Técnica Superior (E.T.H. – Eidgenössische Technische Hochschule) de Zurique. Schrodinger inicia o seu seminário dizendo: “Meu colega Debye sugeriu que seria preciso ter uma equação de ondas; bem, encontrei uma”. (Piza, 2007, p. 44). A equação apresentada nesse seminário era algo desse tipo:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0. \quad (1)$$

No entanto, apesar de ter sido publicado um artigo com toda a dedução relativa a essa equação, havia algumas coisas que não se ajustavam muito bem. A dedução que foi usada não fazia o menor sentido, já que Ψ é uma função não

definida. Além disso, o princípio variacional utilizado não era válido na física clássica. Sua única “justificação” é que a equação de onda leva aos níveis de energia corretos para o átomo de hidrogênio. Na verdade, nem o próprio Schrodinger estava satisfeito com a sua equação. Só depois de pensar muito é que ele acaba desenvolvendo um trabalho bastante abstrato, independente das considerações feitas por de Broglie, usando analogia entre os princípios de Huygens e Hamilton. Esse trabalho, finalmente, acarretou na obtenção da sua hoje famosa equação de onda não relativística que descreve a evolução temporal do estado quântico de um sistema físico. Na notação de Dirac, pode ser escrita como:

$$\hat{\mathcal{H}} \left| \chi_{a(x_i)} \right\rangle = \epsilon \left| \chi_{a(x_i)} \right\rangle, \quad (2)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano, ϵ é a energia e $\chi_{a(x_i)}$ representa o a -ésimo orbital de spin com i -ésimo elétron alocado no mesmo.

2.6. O HAMILTONIANO

Um dos maiores problemas que aparecem na mecânica quântica é encontrar a função $\chi_{a(x_i)}$. Nesse trabalho, nos deteremos na solução dessa equação na forma não relativista e independente do tempo. Os efeitos da relatividade são bem perceptíveis em moléculas contendo átomos pesados como de ouro (Au), mercúrio (HG) e Chumbo (Pb), mas em átomos com números atômicos menores que 54 os efeitos relativísticos podem ser negligenciados (Levine, 2009, p. 708). Para um sistema de N elétrons e M núcleos (figura 3), o hamiltoniano eletrônico pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = T + V_{ne} + V_{ee} . \quad (3)$$

Na equação (3) consideramos $\hbar = m = 1$ (unidades atômicas), o par de índices $\{i, j\}$ correspondem aos elétrons, o par de índices $\{A, B\}$ aos núcleos de massa M_A e carga Z_A , r_{ij} é a distância entre os elétrons que pode ser escrito também como $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ e R_{iA} é a distância entre o núcleo A e o i-ésimo elétron que também pode ser escrito como $R_{iA} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_i|$. No Lado direito da expressão (3), T é a energia cinética dos N elétrons, V_{ne} é o potencial responsável pela atração entre elétrons e núcleos e V_{ee} é o termo de interação elétron-elétron. Ainda na expressão (3), estamos levando em consideração a aproximação de Born-Oppenheimer que despreza o termo de energia cinética do(s) núcleo(s). Tendo em vista que os núcleos são bem mais pesados que os elétrons, a razão carga/massa do núcleo é da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} , suas transições são mais lentas que as transições eletrônicas. Além disso, considera-se a repulsão entre os núcleos (no caso de moléculas) como sendo constante. Essas considerações acabam levando a completa separação do operador- energia entre as partes eletrônicas e nucleares. De modo que tanto a função de onda eletrônica quanto sua energia depende do núcleo apenas de forma paramétrica. Nesse contexto, os elétrons podem ser tratados como partículas que se movem em um campo gerado por núcleos fixos.

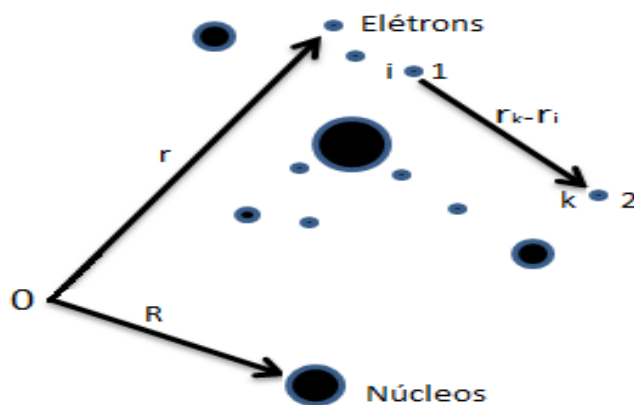


Figura 3: Molécula com N elétrons de coordenadas \mathbf{r} e M núcleos de coordenadas \mathbf{R} . Figura inspirada no livro do (Alcácer, 2006, pg. 192)

2.7. O PRODUTO DE HARTREE

Obviamente a ES não pode ser resolvida analiticamente para o hamiltoniano da equação (3). Vamos considerar inicialmente um hamiltoniano mais simples que descreve um sistema de N elétrons independentes que, nesse caso, pode ser escrito como,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N h(i). \quad (4)$$

Na equação (4), $h(i)$ é o operador que descreve a energia cinética. Este modelo que ficou conhecido como o modelo das partículas independente (sugerido por Bohr em 1923) foi adotado por Douglas Hartree, em 1928. Este modelo propõe uma forma alternativa para a função de onda. Para calcular os níveis de energia e as funções de onda de átomos multieletrônicos, considera-se a interação do elétron com o núcleo e com o campo médio devido aos outros elétrons. O operador hamiltoniano terá um conjunto de autofunções que podemos considerar como sendo um conjunto de orbitais de spins $\{\chi_a\}$,

$$h(i)\chi_a(x_i) = \varepsilon_a \chi_a(x_i). \quad (5)$$

Como consideramos $\hat{\mathcal{H}}$ como sendo uma soma de operadores independentes, a solução da função de onda total pode ser escrita como o produto das funções de onda de cada partícula, ou seja,

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_a(x_1) \chi_b(x_2) \dots \chi_n(x_N). \quad (6)$$

As funções Ψ_i são denominadas orbitais e o lado direito da equação acima é conhecido como produto de Hartree. O autovalor E é definido como,

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k . \quad (7)$$

2.8. DETERMINANTE DE SLATER

A equação (6) não poderia ser uma solução correta de (3), visto que neste caso as partículas interagem entre si. Além disso, diferentemente da mecânica clássica, na mecânica quântica as partículas não podem ser distinguíveis. Na mecânica clássica as partículas podem ser diferenciadas por cores, letras ou números. Na mecânica quântica, contudo, não sabemos nem mesmo onde as partículas se encontram. O máximo que podemos saber é a probabilidade dessas partículas estarem em algum lugar. Nesse caso, a equação (2) para o hamiltoniano dado por (3) só pode ser resolvida de forma analítica quando aplicada a sistemas que possuam partículas iguais e não interagentes. Se houver interação os termos que constituem o Hamiltoniano dependerão de várias coordenadas. Assim, por exemplo, para um átomo de dois ou mais elétrons interagentes não existe solução analítica da equação de Schrödinger (Tipler, 2010, p.186). Além disso, a antissimetria associada às funções de ondas que descreve sistemas envolvendo férmions geram várias consequências na mecânica quântica, sendo uma delas o princípio de exclusão de Pauli. O princípio de exclusão de Pauli exige que a função de onda total dos elétrons seja antissimétrica. A função de onda obtida pelo Produto de Hartree não satisfaz ao princípio da antissimetria. Uma função de onda de um sistema com N elétrons, por exemplo, que respeitaria a esses princípios deveria ser representada por uma sobreposição (combinação linear) de todas as possíveis permutações de troca de elétrons com a condição de que cada troca de elétrons a função de onda muda de sinal, ou seja, deveria satisfazer a uma função do tipo:

$$\Psi(\dots, x_i, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, x_i, \dots) . \quad (8)$$

Em 1930, Fock sugeriu que a solução da equação de Schrödinger poderia ser um determinante de Slater. O determinante de Slater fornece a função de onda

para o sistema de N elétrons independentes já na forma antissimétrica e de forma indistinguível.

O determinante de Slater pode ser escrito para um caso mais geral da seguinte maneira,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (9)$$

ou, de forma compacta, como:

$$\Psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\chi_i(x_1) \chi_j(x_1) \dots \chi_k(x_N)| \equiv |\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N)\rangle. \quad (10)$$

Nas equações (9) e (10) o termo $(N!)^{-1/2}$ é uma constante de normalização, os $\chi_a(x_i)$ são os orbitais de spin a do elétron de coordenada x_i . Para um sistema com dois elétrons o respectivo determinante de Slater toma a forma,

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) - \chi_j(x_1) \chi_i(x_2)]. \quad (11)$$

Como é possível observar, o sinal de menos assegura que a função de onda $\Psi(x_1, x_2)$ seja antissimétrica com respeito à troca dos elétrons de coordenadas x_1 e x_2 , atendendo a função (8), ou seja, podemos ver que;

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (12)$$

Na equação (11) podemos observar também o princípio de exclusão de Pauli segundo o qual dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar a mesma orbital. Quando o mesmo spin é ocupado com os dois elétrons a função Ψ se anula;

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(x_1)\chi_i(x_2) - \chi_i(x_1)\chi_i(x_2)] = 0. \quad (13)$$

2.9. A APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

Conforme discutimos anteriormente, não é possível resolver a ES para o Hamiltoniano dado pela expressão (3). Mas a solução se torna possível caso o sistema constituído por N elétrons seja tratado como a soma de vários subsistemas constituídos por “apenas um elétron” submetido a um potencial médio $V(\mathbf{r})$ (que depende só das próprias coordenadas) provenientes das interações de cada elétron com os outros N-1 elétrons e um potencial proveniente dos núcleos estacionários. Essa é a essência da aproximação de Hartree-Fock. O método de HF tem como objetivo propor uma solução aproximada para o problema da separação das interações elétron-elétron (Rangel, 2006). Ainda hoje tal método é uma ferramenta poderosa, considerada como padrão para iniciar qualquer estudo que envolva representações de estados eletrônicos de átomos, moléculas e sólidos (Custódio, 1998). Sua construção é feita a partir da escolha de funções matemáticas que são utilizadas para representar os orbitais de spins de Hartree-Fock.

Na figura 4 representamos o modelo didático e simplificado do que seria a aproximação de HF. Na figura, cada subsistema constituído por um elétron, que, grosso modo poderia representar átomos de uma molécula, sofre a influência do potencial médio dos outros elétrons e também dos núcleos. Assim podemos observar que na aproximação de HF, o problema exato envolvendo N elétrons e M núcleos interagentes é reduzido a um problema de N elétrons e M núcleos independentes. Vale ressaltar que na figura 4, os elétrons não estão presos a cada núcleo separadamente e, sim, presos por um potencial médio gerado por todos os núcleos que estão fixos (aproximação de Born-Oppenheimer).

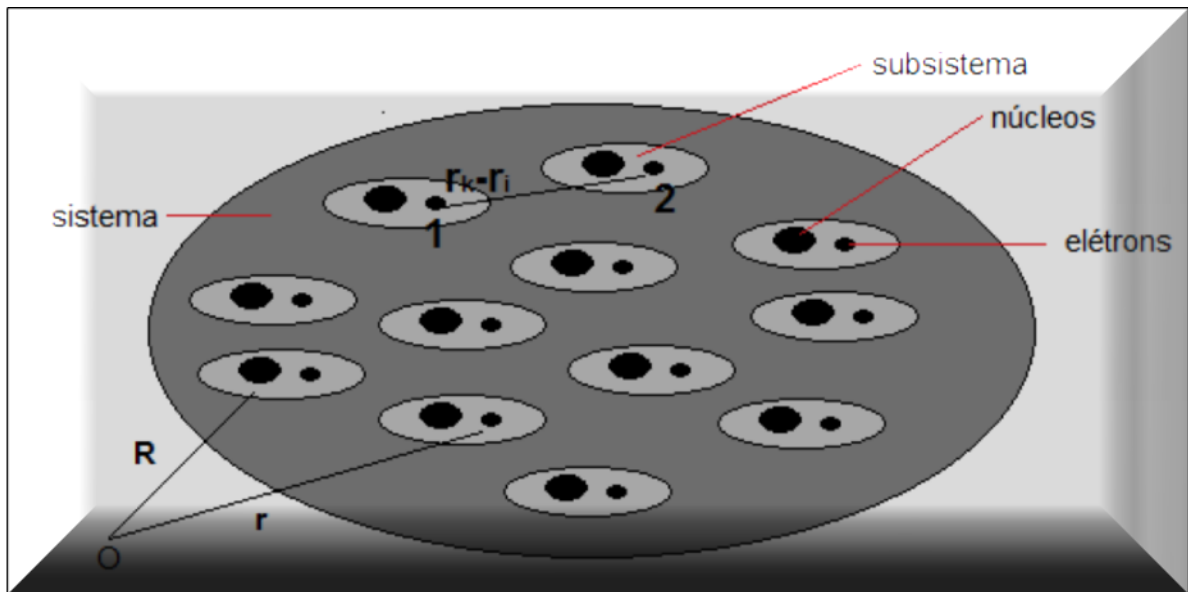


Figura 4 Modelo da aproximação de HF representado por um sistema constituído por vários subsistemas possuindo um elétron de coordenada r e um núcleo de coordenada R .

Agora, resta calcular uma expressão para a energia desse sistema, o que iremos fazer na próxima seção. Embora ainda não saibamos a forma dessa expressão de energia podemos deduzir a partir do modelo acima algumas características que ela deverá ter. Obviamente tal expressão deverá conter termos envolvendo o potencial de energia cinética e potencial dos elétrons independentes. Também deverá possuir um termo envolvendo um potencial médio devido às interações entre os elétrons. Além disso, na expressão que iremos encontrar esperamos que apareça um termo que leve em consideração o princípio da indistinguibilidade e que possua a propriedade de permutação.

2.10. EXPRESSÃO DA ENERGIA

O valor esperado da energia para o estado fundamental de uma função de onda na forma de um determinante de Slater pode ser escrito da seguinte forma (assumindo que a função de onda é normalizável);

$$\langle E_0 \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \int \Psi \hat{\mathcal{H}} \Psi d\zeta, \quad (14)$$

onde $d\zeta$ é o elemento de volume nas coordenadas dos espaços e spins de todos os elétrons.

Nota-se facilmente que o hamiltoniano eletrônico dado pela expressão (3), visto na seção 2.6, contém operadores envolvendo apenas um elétron e operadores envolvendo dois elétrons. Para simplificar a notação iremos escrever a soma dos operadores de um só elétron da seguinte forma,

$$\sum_i^N h(i) = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} = H^{mono}. \quad (15)$$

onde H^{mono} é o Hamiltoniano monoelétrônico. A soma dos operadores envolvendo dois elétrons assume a forma,

$$\sum_i^N \sum_{k>1}^N \frac{1}{|r_k - r_i|} = V_{ee}. \quad (16)$$

Logo, o hamiltoniano total da equação (3) passa a ser reescrito como,

$$\hat{\mathcal{H}} = H^{mono} + V_{ee}. \quad (17)$$

Para calcular o valor esperado da energia do estado fundamental devemos calcular a contribuição de energia total relativa a cada termo do lado direito da expressão (17). Para isso, iremos calcular inicialmente a contribuição da energia total relativa ao operador H^{mono} que pode ser obtida a partir do valor esperado deste operador e em seguida calculamos a contribuição de energia do segundo termo.

2.10.1. Contribuição do Primeiro Termo $\langle H^{mono} \rangle$

O valor esperado para o hamiltoniano monoelétrônico é dado por,

$$\langle \Psi | H^{mono} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | h(i) | \Psi \rangle. \quad (18)$$

Para tornar os cálculos mais claros, iremos considerar um sistema com dois elétrons interagentes e, nesse caso, a função de onda na forma do determinante de Slater assume a forma:

$$H = h(1) + h(2) + V_{12}, \quad (19a)$$

e,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_a(x_1)\chi_b(x_2) - \chi_b(x_1)\chi_a(x_2)]. \quad (19b)$$

Além disso, uma dedução utilizando a notação da eq. (19) torna-se muito trabalhosa e por isso iremos reescrevê-la da seguinte forma,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(1)b(2) - b(1)a(2)). \quad (20)$$

Para que não haja confusão com a notação que já começa a complicar, daqui pra frente às notações $|a\rangle$ e $|\chi_a\rangle$, $a(1)$ e $\chi_a(x_1)$ devem ser tomadas como equivalentes.

Na equação (20) o termo $a(1)$ possui o significado de que o elétron de coordenada x_1 está no orbital de spin $a(1)$, $a(2)$ significa que o elétron de coordenada x_2 está no orbital de spin $a(2)$. O mesmo raciocínio vale para o orbital de spin $b(1)$ e $b(2)$. Assim, o valor esperado de $h(1)$ será dado por,

$$\langle h(1) \rangle = \frac{1}{2} \langle a(1)b(2) - b(1)a(2) | h(1) | a(1)b(2) - b(1)a(2) \rangle. \quad (21)$$

Separando a expressão (21) em duas integrais podemos fazer

$$\Gamma_1 = \langle a(1)b(2) | h(1) | a(1)b(2) - b(1)a(2) \rangle, \quad (22)$$

$$\Gamma_2 = \langle b(1)a(2) | h(1) | a(1)b(2) - b(1)a(2) \rangle. \quad (23)$$

Substituindo (22) e (23) em (21) obtemos,

$$\langle h(i) \rangle = \frac{1}{2} (\Gamma_1 - \Gamma_2). \quad (24)$$

Mas, pelo princípio da indistinguibilidade, os elétrons ao permuta-se devem atender a propriedade $b(1)a(2) = -a(1)b(2)$ e isso implica que $\Gamma_2 = -\Gamma_1$. Logo, levando em consideração esses resultados, a partir de (24) chegamos em,

$$\langle h(i) \rangle = \Gamma_1 = \langle a(1)b(2) | h(i) | a(1)b(2) - b(1)a(2) \rangle, \quad (25)$$

que também pode ser escrito como:

$$\langle h(1) \rangle = \langle a(1) | b(2) | h(1) | a(1)b(2) \rangle - \langle a(1)b(2) | h(1) | b(1)a(2) \rangle, \quad (26a)$$

$$\langle h(1) \rangle = \langle b(2) | \langle a(1) | h(1) | a(1) \rangle | b(2) \rangle - \langle b(2) | \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle | a(2) \rangle. \quad (26b)$$

Agora podemos separar, na expressão (26b) os orbitais de spins com elétron de coordenada x_1 e os orbitais de spins com elétron de coordenada x_2 . Como mostra a expressão (26b), os termos que está dentro $\langle a(1) | h(1) | a(1) \rangle$ e $\langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle$ se referem ao elétron de coordenada x_1 (bra-kets interiores) e os

termos que estão fora $\langle b(2) | b(2) \rangle$ e $\langle b(2) | a(2) \rangle$ se referem ao elétron de coordenada x_2 (bra-kets exteriores). Logo, a equação (26b) fica,

$$\langle h(i) \rangle = \langle a(1) | h(i) | a(1) \rangle \langle b(2) | b(2) \rangle - \langle a(1) | h(i) | b(1) \rangle \langle b(2) | a(2) \rangle. \quad (27)$$

Contudo, pela propriedade de ortogonalidades de funções temos que $\langle b(2) | b(2) \rangle = 1$ e $\langle b(2) | a(2) \rangle = 0$, pois a e b são ortogonais. Logo,

$$\langle h(i) \rangle = \langle a(1) | h(i) | a(1) \rangle = h_{aa}, \quad (28)$$

onde h_{aa} é a média da energia cinética e da atração nuclear de um elétron descrito pela função de onda Ψ . Assim, para $h(1)$ obteríamos,

$$\langle h(1) \rangle = \langle a(1) | h(1) | a(1) \rangle + \langle b(1) | h(1) | b(1) \rangle, \quad (29)$$

e, Para $h(2)$:

$$\langle h(2) \rangle = \langle a(2) | h(2) | a(2) \rangle + \langle b(2) | h(2) | b(2) \rangle, \quad (30)$$

e assim por diante.

Finalmente podemos concluir que para um sistema com dois elétrons:

$$\langle H^{mono} \rangle = \langle a(1) | h(2) | a(1) \rangle + \langle b(1) | h(2) | b(1) \rangle = h_{aa}^{(1)} + h_{bb}^{(1)} + h_{aa}^{(2)} + h_{bb}^{(2)}. \quad (31)$$

Para um caso mais geral de N elétrons temos que,

$$\langle H^{mono} \rangle = \sum_{a=1}^{osoc} \langle a(i) | h(i) | a(i) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{osoc} h_{aa}^{(i)}. \quad (32)$$

onde a sigla osoc significa orbital de spin ocupado. A expressão (32) representa, como esperávamos pela definição da teoria de HF, a contribuição de energia para energia total de cada elétron não interagente na orbital de spin a .

2.10.2. Contribuição do Segundo termo $\langle V_{ee} \rangle$

Agora que já temos a forma da contribuição de energia do operador monoelétrônico vamos encontrar a forma para o operador envolvendo dois elétrons V_{ee} . Para átomos de camadas fechadas a distribuição de carga média dos outros elétrons que age sobre o elétron de coordenada r_i , por exemplo, é esférica e o potencial de interação elétron-elétron pode ser escrito como $V_{ee} = 1/r_{12}$ (campo central), onde $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Assim o valor esperado desse operador fica:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle a(1)b(2) - b(1)a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a(1)b(2) - b(1)a(2) \right\rangle. \quad (33)$$

Usando o mesmo raciocínio que foi utilizado para encontrar a contribuição de energia para o primeiro termo H^{mono} , obtemos a seguinte expressão para o segundo termo V_{ee} :

$$\langle V_{ee} \rangle = \left\langle a(1) \left| \left\langle b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| b(2) \right\rangle \right| a(1) \right\rangle - \left\langle a(1) \left| \left\langle b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a(2) \right\rangle \right| b(1) \right\rangle. \quad (34)$$

A expressão (34) por sua vez pode ser escrita como:

$$\langle V_{ee} \rangle = \langle a(1) | J | a(1) \rangle - \langle a(1) | K | b(1) \rangle, \quad (35)$$

onde, definiremos

$$J \equiv \left\langle b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| b(2) \right\rangle, \quad (36)$$

e,

$$\mathcal{K} \equiv \langle b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(2) \rangle. \quad (37)$$

Nas equações (36) e (37) os termos \mathcal{J} e \mathcal{K} são conhecidos como operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, e são os termos que esperávamos encontrar pela análise do modelo de HF que fizemos. O operador de Coulomb \mathcal{J} define a força de repulsão entre os elétrons no sistema. Para dois orbitais a e b , por exemplo, podemos escrever o potencial de Coulomb na forma \mathcal{J}_{ab} , que representa a repulsão de Coulomb entre os elétrons na orbital de spin a e na orbital de spin b . O operador de troca \mathcal{K} define o efeito quântico gerado pela troca da orbital de spin entre os elétrons e não existe nada semelhante na mecânica clássica.

Dessa forma, a contribuição de energia para a energia total proveniente do operador das interações elétron-elétron para um sistema de dois elétrons fica definido como a soma dos operadores de Coulomb \mathcal{J} e de troca, \mathcal{K} , ou seja,

$$V_{ee} = \mathcal{J} - \mathcal{K}. \quad (38)$$

Na forma integral esses operadores assumem as formas:

$$\mathcal{J}_b(1) = \int |\chi_b(x_2)|^2 \frac{d\zeta_2}{r_{12}}, \quad (39)$$

e,

$$\mathcal{K}_b(1) = \int \chi_b^*(x_2) \chi_a(x_2) \frac{d\zeta_2}{r_{12}}, \quad (40)$$

onde $d\zeta_2$ é o elemento de volume.

Ao contrário do operador de Coulomb, o operador de troca é dito ser um operador não local uma vez que não existe um potencial simples $\mathcal{K}_b(x_1)$ definido em um único ponto local do espaço x_1 . O operador $\mathcal{K}_b(x_1)$ operado sobre o orbital spin $\chi_a(x_1)$, por exemplo, depende dos valores de $\chi_a(x_1)$ através de todo o espaço. Um fato interessante e muito importante é que os operadores de Coulomb e de troca

sentidas pelo elétron 1, por exemplo, dependem apenas de suas coordenadas. Assim pela teoria de Hartree-Fock, o Hamiltoniano monoelétrônico, para o sistema de dois elétrons, conhecido como operador de Fock pode ser escrito como:

$$f = h + \mathcal{J} - \mathcal{K}, \quad (41)$$

onde h representa o conjunto de operadores de um elétron, \mathcal{J} e \mathcal{K} os operadores envolvendo dois elétrons. Para um caso geral de um sistema de N elétrons e M núcleos o operador de Fock assume a forma:

$$f(i) = h(i) + \sum_{b=1}^{osoc} (\mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i)). \quad (42)$$

Na equação (42) o índice “osoc” significa que todas as orbitais de spins estão ocupadas e, nesse caso, o Hamiltoniano pode ser escrito como a soma dos operadores de Fock:

$$H = \sum_{i=1}^N f(i). \quad (43)$$

Se, numa molécula ou átomo, houver camadas incompletas é recomendável que se use o método de Hartree-Fock não restrito (UHF, de *unrestricted Hartree-Fock*), que estabelece que a energia deve ser calculada considerando todos os spins de orbitais ocupados com um único elétron. Se todas as camadas das moléculas ou átomos estiverem completas com os dois possíveis elétrons de spins oposto, o estado é conhecido como singleto e usa-se a versão restrita do método de Hartree-Fock (RHF, de *restricted Hartree-Fock*). Para o método não restrito, a energia eletrônica toma a forma:

$$E_{UHF} = \sum_{a=1}^{osoc} h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^{osoc} (\mathcal{J}_{ab} - \mathcal{K}_{ab}). \quad (44)$$

Já o método restrito implica o uso de orbitais (espaciais) duplamente ocupadas e, portanto, a energia é da mesma forma que a da expressão (44) multiplicada por um fator 2 para compensar os orbitais de spins, ou seja,

$$E_{RHF} = 2 \sum_{a=1}^{odoc} h_{aa} + \sum_{a,b=1}^{odoc} (2J_{ab} - K_{ab}). \quad (45)$$

Note que o potencial de troca não foi multiplicado pelo fator 2 pois este operador é quântico e consegue “discernir” entre dois elétrons de spins que são trocados.

Na literatura é habitual encontrar os operadores de Coulomb e de troca escrito na seguinte notação,

$$J_{ab} = \left\langle a(1)b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a(1)b(2) \right\rangle = \langle a(1)b(2) | a(1)b(2) \rangle, \quad (44)$$

$$K_{ab} = \left\langle a(1)b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| b(1)a(2) \right\rangle = \langle a(1)b(2) | b(1)a(2) \rangle. \quad (45)$$

onde o operador J_{ab} representa a repulsão clássica de Coulomb entre a nuvem de elétrons $|\Psi_a(\mathbf{r}_1)|^2$ no orbital de spins a e no orbital de spins b $|\Psi_b(\mathbf{r}_2)|^2$. O operador de troca K_{ab} é uma manifestação da correlação entre os movimentos dos elétrons das orbitais de spin a e b . A correlação ocorre devido à presença de elétrons com spins paralelos. Como os elétrons de spins paralelos se “evitam” a energia acaba diminuindo.

. Também é comum a diferença entre os operadores de troca e Coulomb assumir a forma,

$$J_{ab} - K_{ab} = \langle a(1)b(2) | a(1)b(2) \rangle - \langle a(1)b(2) | b(1)a(2) \rangle = \langle a(1)b(2) || a(1)b(2) \rangle. \quad (48)$$

Nesse caso, podemos reescrever a equação (42) em termo de (48) e obtemos,

$$E_{UHF} = \sum_{a=1}^{osoc} h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^{osoc} \langle a(1)b(2) || a(1)b(2) \rangle. \quad (49)$$

2.11. PRINCÍPIO VARIACIONAL E MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE UM DETERMINANTE SINGLETO

O método de Hartree-Fock é baseado no cálculo variacional. Esse princípio pode ser utilizado quando se pretende calcular a energia do estado fundamental (E_0) para um sistema descrito por um Hamiltoniano H que torna a equação de Schrödinger difícil ou até mesmo impossível de ser resolvida analiticamente. Um dos objetivos principais desse método é encontrar a energia do estado fundamental do sistema. Para isso, considera-se que a energia total do sistema pode ser escrita na forma de uma função de um conjunto de parâmetros variacionais ζ . A energia do estado fundamental seria o mínimo do funcional, ou seja, $E_0 = \min E[\Psi(\zeta)]$, pois, de acordo com o princípio variacional, a melhor função de onda desta forma funcional é aquela que dá a mais baixa energia possível. Por exemplo, suponha que queremos derivar a equação de HF com o objetivo de obter a energia mínima do funcional $E_0[\Psi(\chi_a)]$ onde $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ e $|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle$. Para que os orbitais de spins permaneçam ortonormais eles devem estar sujeitos à seguinte condição:

$$\int dx_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \langle a | b \rangle = \delta_{ab}, \quad (50)$$

ou ainda,

$$\langle a | b \rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (51)$$

Um método que é utilizado para minimizar um funcional (a energia para o caso tratado) e que garante a ortonormalidade das funções (orbitais de spins) é o método de Lagrange. Nesse método consideramos o funcional $\mathcal{Q}[\{\chi_a\}]$ dos orbitais de spins dado por,

$$\mathcal{Q}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} ([a|b] - \delta_{ab}), \quad (52)$$

onde ε_{ba} constitui um conjunto de multiplicadores de Lagrange e a energia E_0 é o valor esperado do determinante $|\Psi_0\rangle$ que, como vimos na seção anterior, pode ser escrito como:

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle aa|bb \rangle - \langle ab|ba \rangle). \quad (53)$$

Devemos obter a energia para uma pequena variação em χ_a , ou seja, para

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a. \quad (54)$$

Assim, igualando a primeira variação \mathcal{Q} em ordem zero obtemos:

$$\delta\mathcal{Q} = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta\langle a|b \rangle = 0. \quad (55)$$

onde δ_{ab} é constante e, portanto, a variação nesse termo é zero. Tomando a variação em cada termo do lado direito da equação acima temos que

$$\delta\langle a|b \rangle = \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle, \quad (56)$$

e,

$$\begin{aligned} \delta E_0 = & \sum_{a=1}^N (\langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_b | h | \delta\chi_b \rangle) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle + \langle \chi_a \delta\chi_a | \chi_b \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_a | \delta\chi_b \chi_b \rangle + \langle \chi_a \chi_a | \chi_b \delta\chi_b \rangle) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a \rangle + \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a \rangle). \end{aligned} \quad (57)$$

Simplificando a equação (57) obtemos:

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle \delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \right) + \text{complexo conjugado}. \quad (58)$$

Agora, manipulando o segundo termo do lado direito da expressão (55) obtemos,

$$\begin{aligned} \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \left(\langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle \right) &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle \chi_b | \delta \chi_a \rangle \\ &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \sum_{ab} \varepsilon_{ab}^* \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle^* \\ &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado} \end{aligned} \quad (59)$$

Substituindo os valores de (59) e (58) em (55) encontramos

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{Q} &= \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle \delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \right) \\ &+ \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado} = 0 \end{aligned} \quad (60)$$

Utilizando as definições das integrais de Coulomb e troca, a expressão acima assume a forma:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{Q} &= \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta \chi_a^*(1) \left[h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (J_b(1) - K_b(1)) \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right] \\ &+ \text{complexo conjugado} = 0. \end{aligned} \quad (61)$$

Logo, desde que $\delta \chi_a^*(1)$ seja diferente de zero, o termo dentro do parêntese da equação acima deve ser zero, ou seja,

$$h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (J_b(1) - K_b(1)) \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) = 0. \quad (62)$$

ou,

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N (J_b(1) - K_b(1)) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1). \quad (63)$$

O termo dentro do parêntese da equação acima é o operador de Fock f e assim a equação acima que corresponde a equação de orbitais de spins pode ser escrita como:

$$f |\chi_b\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle. \quad (64)$$

Observa-se assim que o operador de Fock satisfaz uma equação parecida com uma equação de autovalores semelhante a equação de Schrodinger com a interpretação de que a aplicação do operador de Fock f no orbital de spins χ_b , resulta no próprio spin de orbital multiplicado por um autovalor de energia característica do orbital b . Embora a energia ε_{ba} represente na maioria dos casos uma matriz não-diagonal. Contudo, podemos diagonalizá-la utilizando uma transformação unitária e transformar a equação (64) numa equação de autovalores.

2.12. APROXIMAÇÃO DAS COMBINAÇÕES LINEARES

No método das combinações lineares, considera-se que a função de onda molecular Ψ_i pode ser expandida como uma combinação linear das funções de onda dos orbitais dos átomos formadores da molécula (orbitais atômicos), $\{\theta_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)\}$, centrados no p -ésimo núcleo. Onde $\{\theta_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)\}$ pode ser considerado como sendo uma base de dimensão L de tal forma que,

$$\Psi_a(\mathbf{r}) = \sum_p^L c_p^a \theta_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) = \Psi_a(\mathbf{r}) = \sum_p^L c_p^a \theta_p, \quad (65)$$

onde $p=1,2,3,\dots,L$; c_p^a são os parâmetros a determinar pelo método variacional. São também os coeficientes que constituem a matriz de transformação das bases das orbitais atômicas θ_p , nas bases das orbitais moleculares, Ψ_a . Fazendo isso, “o problema de calcular os orbitais moleculares de HF se reduz ao problema de calcular o conjunto da expansão de coeficientes c_p^a .” (Alcacer, 2006).

2.13. EQUAÇÃO DE AUTOVALORES DE HARTREE-FOCK

Como vimos na seção anterior, utilizando o cálculo variacional, algumas manipulações algébricas e as propriedades dos operadores Hermtianos, observa-se que o operador de Fock satisfaz uma equação de autovalores bem parecida com a equação de Schrodinger, ou seja,

$$f(i)\chi_i(r_i) = \varepsilon_i\chi_i(r_i). \quad (66)$$

Contudo, pelo princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons não podem ter os mesmos números atômicos (orbitais e spins), mas, para cada conjunto de orbitais de spins pode existir no máximo dois elétrons up e/ou down. Para o método restrito, o operador de Fock para um elétron pode ser escrito como:

$$f(1) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] + \sum_{b=1}^{odoc} 2J_{b(1)} - \sum_{b=1}^{odoc} K_{b(1)}. \quad (67)$$

No lado direito da expressão (67), o primeiro termo corresponde ao operador monoelétrônico (“hamiltoniano de caroço”), o segundo termo se refere ao operador de Coulomb e o terceiro ao operador de troca. É importante observar na expressão (67) que o índice b corresponde ao conjunto de números quânticos espaciais degenerados, “odoc” significa orbitais (moleculares) espaciais duplamente ocupadas. O potencial de Coulomb deve ser multiplicado por dois devido ao fato de

que esse operador não consegue “discernir” entre dois elétrons de spins contrários. O operador de troca por possuir natureza quântica consegue “discernir” esses elétrons, não sendo necessário multiplicar esse operador pelo fator dois.

Substituindo a expressão (66) em (65) obtemos,

$$\left\{ \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{b=1}^{odoc} 2J_{b(1)} - \sum_{b=1}^{odoc} K_{b(1)} \right\} \chi_i(r_1) = \varepsilon_i \chi_i(r_1), \quad (68)$$

ou, na forma integral:

$$\left\{ \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{b=1}^{odoc} \left[\int |\chi_b(x_1)|^2 \frac{d\tau_2}{r_{12}} \right] - \sum_{b=1}^{odoc} \left[\int \chi_b^*(x_1) \chi_a(x_1) \frac{d\tau_2}{r_{12}} \right] \right\} \chi_i(r_1) = \varepsilon_i \chi_i(r_1), \quad (69)$$

que é a equação de autovalores de HF. Um fato interessante é que a equação de HF não incorpora um termo de correlação eletrônica, ou seja, trata os elétrons como partículas interagentes unicamente a partir dos operadores de Coulomb e de troca, desconsiderando o fato de que o movimento do i-ésimo elétron depende do movimento dos outros (N-1) elétrons e a esse fato, chamamos de correlação eletrônica (Löwdin, 1955). A resolução da equação (68) consiste em encontrar os autovalores de energia da função desconhecida χ_i . Não resta dúvida de que a solução dessa equação é muito complicada pois envolve integrais contendo funções especiais, sendo necessário então técnicas matemáticas e numéricas avançadas.

2.14. EXPANSÃO DA ENERGIA NA BASE DAS COMBINAÇÕES LINEARES

Vimos anteriormente que para encontrar a expressão da energia total utilizamos a contribuição de dois tipos de operadores (operador monoeletrônico e operador de dois elétrons). Só que agora pretendemos calcular a expressão da energia total na base $\{\theta_p\}$. Nesse caso, iremos utilizar a mesma ideia de antes.

Trabalharemos inicialmente com o operador h_{aa} e em seguida com o termo $\langle a(1)b(2) || a(1)b(2) \rangle$ que envolve os operadores de Coulomb e de troca da equação (49). Uma forma geral de escrever a energia total para o caso restrito ou não restrito, seria:

$$E = n \sum_a^{oc} h_{aa} + \sum_{a,b}^{oc} \langle a(1)b(2) || a(1)b(2) \rangle, \quad (70)$$

onde o valor de n vai depender do método (restrito ou não restrito) que estivermos trabalhando. Para o método não restrito n assume valor 1, para o restrito $n = 2$.

Nesse caso, expandindo o primeiro termo da equação acima na aproximação das combinações lineares temos que:

$$h_{aa} = \langle \Psi_a | h | \Psi_a \rangle = \left(\sum_p c_p^{a*} \langle \phi_p | \right) \left(\sum_q c_q^a | \phi_q \rangle \right). \quad (71)$$

Agora, vamos escrever a expressão acima na forma do primeiro termo de (69), isto é,

$$n \sum_a^{oc} h_{aa} = n \sum_a^{oc} \left(\sum_q \sum_p c_p^{a*} c_q^a \langle \phi_p | \phi_q \rangle \right) = \sum_{pq}^L \left(\sum_a^{oc} c_p^{a*} c_q^a \right) H_{pq}, \quad (72)$$

onde $H_{pq} = \langle \phi_p | h | \phi_q \rangle$ e $\{\phi_p\}$ é a base na qual os termos de h_{aa} são transformados numa matriz \mathbf{H} de elementos. A equação (71) também pode ser expressa na forma,

$$n \sum_{a=1}^{oc} h_{aa} = n \sum_{pq}^L D_{pq} H_{pq}. \quad (73)$$

Na equação (73) $D_{pq} = \left(n \sum_a^{oc} c_p^{a*} c_q^a \right)$ é conhecida como matriz densidade. A essência da matriz densidade é, sem dúvida, probabilística. Cada elemento dessa

matriz representa o somatório estendido a todos os orbitais espaciais moleculares ocupados dos quadrados ou produtos cruzados dos coeficientes associados a cada orbital atômica. Em outras palavras, a matriz densidade representa a probabilidade de encontrar um elétron j de um orbital atômico q em um outro orbital λ pertencente a descrição do orbital molecular. Agora, para ficar mais claro iremos converter os operadores de Coulomb J_{ab} e de troca K_{ab} numa combinação linear de base $\{\phi_p\}$ separadamente. Assim, seguindo o mesmo raciocínio que foi utilizado para o primeiro termo de (69) temos que:

$$J_{ab} = \langle ab | ab \rangle = \sum_p c_p^{a*} \langle \phi | \sum_q c_q^a \langle \phi_q | \sum_r c_r^{b*} | \phi_r \rangle \sum_s c_s^b | \phi_s \rangle, \quad (74)$$

$$J_{ab} = \langle ab | ab \rangle = \sum_{pq} \sum_a c_p^{a*} c_q^a \sum_{rs} c_r^{b*} c_s^b \langle pq | rs \rangle, \quad (75)$$

$$J_{ab} = \sum_{pqrs} D_{pq} D_{rs} \langle pq | rs \rangle. \quad (76)$$

Nas equações acima $D_{pq} = \sum_a c_p^{a*} c_q^a$ e $D_{rs} = \sum_s c_r^{b*} c_s^b$ são as matrizes densidade. O termo $\langle pq | rs \rangle$ é conhecido como integral de dois elétrons na base $\{\phi_p\}$ e indica o quanto o orbital do elétron 1 interage com o orbital do elétron 2 até formar os orbitais moleculares. Pela simetria das integrais de dois elétrons $\langle pq | rs \rangle = \langle qp | rs \rangle = \langle rs | pq \rangle$ e assim por diante.

Expandindo o operador de permuta K_{ab} obtemos,

$$K_{ab} = \langle a(1)b(2) | b(1)a(2) \rangle = \sum_p c_p^{a*} \langle \phi_p | \sum_q c_q^{b*} \langle \phi_q | \sum_r c_r^b | \phi_r \rangle \sum_s c_s^a | \phi_s \rangle. \quad (77)$$

Juntando os termos com os mesmos orbitais a e b obtemos

$$K_{ab} = \sum_{ps} \sum_a c_p^{a*} c_s^a \sum_{qr} \sum_b c_q^{b*} c_r^b \langle ps | qr \rangle, \quad (78)$$

que pode ser reescrito como,

$$\mathcal{K}_{ab} = \sum_{psqr} D_{ps} D_{qr} \langle pq | qr \rangle, \quad (79)$$

onde $D_{ps} = \sum_a c_p^{a*} c_s^a$ e $D_{qr} = \sum_b c_q^{b*} c_r^b$ também são, novamente, matrizes de densidade.

Agora, tomando a diferença entre os dois operadores encontramos:

$$J_{ab} - \mathcal{K}_{ab} = \sum_{pqrs} D_{pq} D_{rs} \langle pq | rs \rangle - \sum_{pqrs} D_{ps} D_{qr} \langle ps | qr \rangle, \quad (80)$$

ou,

$$J_{ab} - \mathcal{K}_{ab} = \sum_{pqrs} D_{pq} D_{rs} [\langle pq | rs \rangle - \langle pr | sq \rangle]. \quad (81)$$

Finalmente, encontramos as contribuições de energia proveniente do Hamiltoniano monoelétrônico (equação 73) e dos operadores de Coulomb e de troca (equações 81) para a energia total a partir de uma expansão com base na aproximação das combinações lineares. Para obter a energia para o caso restrito em termos da expansão na base das combinações lineares que foram escolhidas basta substituir as equações (72) e (80) em (70) e considerar $n = 2$ para obter:

$$E_{RHF} = \sum_{pq} D_{pq} H_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} D_{pq} D_{rs} \left[\langle pq | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right], \quad (82)$$

Isolando o somatório nos orbitais de spins obtemos,

$$E_{RHF} = \frac{1}{2} \sum_{pq} D_{pq} \left[2H_{pq} + \sum_{rs} D_{rs} \left(\langle pq | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right) \right]. \quad (83)$$

Podemos definir os elementos G_{pq} como sendo uma matriz \mathbf{G} :

$$G_{pq} = \sum_{rs} D_{rs} \left(\langle pq | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right). \quad (84)$$

Em (84) G geralmente é chamado de matriz de dois elétrons. Portanto, a matriz de Fock fica definido como:

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq}, \quad (85)$$

e, nesse caso, substituindo (83) e (84) em (82) a energia assume a forma,

$$E_{RHF} = \frac{1}{2} \sum_{pq} D_{pq} (H_{pq} + F_{pq}) \quad (86)$$

Uma outra maneira de escrever a energia é em termo do traço da matriz, ou seja,

$$E_{RHF} = \frac{1}{2} \text{tr}[\mathbf{D}(\mathbf{H} + \mathbf{F})] \quad (87)$$

Para o método não restrito, consideram-se dois conjuntos diferentes de orbitais espaciais. Sendo um com os elétrons de spin α , $\Psi_j^\alpha(\mathbf{r})$ e o outro conjunto com os elétrons de spin β , $\Psi_j^\beta(\mathbf{r})$. Ao ser escolhida uma base, cada conjunto de orbitais espaciais pode ser expandido em uma combinação linear da forma:

$$\Psi_a^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_p^L c_p^{a\alpha} \phi_p \quad (88)$$

$$\Psi_a^\beta(\mathbf{r}) = \sum_p^L c_p^{a\beta} \phi_p. \quad (89)$$

Como temos dois conjuntos de elétrons (elétrons com spins α e elétrons com spins β) teremos também duas matrizes de densidade que pode ser representadas como D^α e D^β . A densidade de matriz total pode ser escrita como

$$D^T = D^\alpha + D^\beta, \quad (90)$$

onde $D^\alpha = D^\beta = (1/2)D^T$. Assim, a energia UHF fica:

$$E_{UHF} = \frac{1}{2} \sum_{pq} \left(D_{qp}^T H_{pq} + D_{qp}^\alpha F_{pq}^\alpha + D_{qp}^\beta F_{pq}^\beta \right), \quad (91)$$

Em termo da matriz traço temos,

$$E_{UHF} = \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{D}^T \mathbf{H} + \mathbf{D}^\alpha \mathbf{F}^\alpha + \mathbf{D}^\beta \mathbf{F}^\beta). \quad (92)$$

2.15. EQUAÇÕES DE Roothaan

Como visto anteriormente a Equação de Schrodinger assume a forma de uma equação de autovalores que pode ser escrito como:

$$f \chi_a = \varepsilon_a \chi_a, \quad (93)$$

onde f é o operador de Fock e χ_a corresponde aos orbitais moleculares.

Vimos que a solução da equação (93) consiste em obter os resultados das energias ε_a , considerando χ_a como uma combinação linear de uma dada base de dimensão L , centradas no(s) núcleos da mesma forma que a expressão (65) discutida na seção 2.9. Assim, substituindo essa expressão em (93) obtemos:

$$f \sum_p^L c_p^a \phi_p = \varepsilon_a \sum_p^L c_p^a \phi_p. \quad (94)$$

Multiplicando ambas as parte da esquerda de (94) por uma base ϕ_q temos, para todo q , que,

$$\sum_p^L c_p^a \langle \phi_q | f | \phi_p \rangle = \varepsilon_a \sum_p^L c_p^a \langle \phi_q | \phi_p \rangle, \quad (95)$$

ou ainda,

$$\langle \phi_q | f | \phi_p \rangle = \int \phi_p^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) f(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) d\tau = F_{pq}. \quad (96)$$

Na equação (96) F_{pq} é a matriz de Fock. Esta matriz é a representação da matriz do operador de Fock com o conjunto de funções de base ϕ_p . As integrais $\langle \phi_q | \phi_p \rangle$ são chamadas de integrais de sobreposição. Elas quantificam o quanto um orbital atômico se sobrepõe ao outro (overlapping) e pode ser escrito como:

$$\langle \phi_q | \phi_p \rangle = \int \phi_p^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \phi_q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) d\tau = S_{pq}. \quad (97)$$

Logo, podemos escrever a equação de HF em termos das definições F_{pq} e S_{pq} :

$$\sum_p^L c_p^a F_{pq} = \varepsilon_a \sum_p^L c_p^a S_{pq}, \quad (98)$$

que também pode ser escrito na forma

$$\sum_p^L (F_{pq} - \varepsilon_a S_{pq}) c_p^a = 0. \quad (99)$$

A equação (99) é conhecida como equação de Roothaan que também pode ser escrita na forma matricial dada por,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon. \quad (100)$$

A equação (100) é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothann-Hall, nela \mathbf{C} é uma matriz quadrada dada por,

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_1^1 & C_1^2 & \dots & C_1^N \\ C_2^1 & C_2^2 & \dots & C_2^N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_N^1 & C_N^2 & \dots & C_N^N \end{pmatrix}, \quad (101)$$

e ε é uma matriz diagonal que pode ser escrita como:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \varepsilon_N \end{pmatrix}. \quad (102)$$

Na pratica, a equação (100) não é muito conveniente uma vez que ela não possui a forma de uma equação de autovalor. Contudo, se definirmos as matrizes de transformação $\hat{X} = \hat{S}^{-1/2}$ e $\hat{Y} = \hat{S}^{-1/2}$, vemos que a equação 100 pode ser escrita como:

$$\tilde{F}\tilde{C} = \hat{\varepsilon}\tilde{C}, \quad (103)$$

onde: $\tilde{F} = \hat{X}\hat{F}\hat{X}$ e $\tilde{C} = \hat{Y}\hat{C}$. Este fato possibilitou o uso de técnicas de álgebra linear para se obter os autovalores (ε_a) e os coeficientes C_q^a .

2.16. PROCEDIMENTO PARA SCF

A equação de autovalores de HF para o hamiltoniano dado pela expressão 3 (equação 69) é uma equação integro-diferencial muito difícil de ser trabalhada analiticamente e deve ser resolvida de forma autoconsistente, ou seja, a solução deve ser feita de forma aproximada através de um método autoconsistente que implica o uso de métodos iterativos. Os procedimentos para resolver a equação de Hartree-Fock é chamado de “método do campo autoconsistente” (self consistente Field, SCF). A ideia básica do método SCF é simples. Fazendo um chute inicial dos

orbitais de spins, pode-se calcular o campo médio experimentado por cada elétron e resolver a equação de autovalores. Usando-se novos orbitais de spins, pode-se obter novos campos e repetir o procedimento até que o campo autoconsistente, conjunto de orbitais de spins, seja alcançado, (Szabo, 2006). Para desenvolvimento de algum programa computacional podemos adotar os seguintes procedimentos:

- 1- Especificar o sistema (poço de potencial, átomo, molécula, etc...) e escolher a base.
- 2- Calcular as integrais (T, J, K, S (matriz de sobreposição em caso de uma base não-ortogonal) etc...);
- 3- Diagonalizar a matriz S (caso a base não seja ortogonal) e obter as matrizes de transformação \hat{X} e \hat{Y} que transforma a equação 100 em 103;
- 4- Escolher a primeira versão da matriz D;
- 5- Construir a matriz \hat{F} e a matriz \tilde{F} ;
- 6- Diagonalizar a matriz \tilde{F} , para obter os autovalores e autovetores (novos coeficientes) \tilde{C} ;
- 7- Converter \tilde{C} em \hat{C} e calcular uma nova matriz densidade (D);
- 8- Calcular a nova energia total do sistema;
- 9- Retornar ao item 5º até que a energia total do passo anterior não difira significativamente do passo atual.

CAPÍTULO III

Neste capítulo discutiremos tanto os resultados que obtivemos ao aplicar o método de Hartree-Fock-Roothann no poço quadrado infinito unidimensional quanto às estratégias que foram utilizadas e que tornaram a discussão desse método mais simples, menos trabalhoso e, por sua vez, mais acessível aos alunos de graduação. Essas estratégias basicamente envolveram o uso de dois artifícios: a base do poço quadrado infinito e o potencial delta de Dirac. Por isso, na primeira parte desse capítulo apresentamos a metodologia, ou seja, como esse trabalho foi pensado e elaborado a partir de algumas ferramentas da transposição didática. Na segunda parte será apresentada uma breve discussão do poço quadrado infinito. Na terceira parte falamos um pouco sobre o potencial delta de Dirac. As demais seções serão dedicadas às iterações necessárias que envolvem os procedimentos do SCF, que foram apresentados no capítulo anterior, utilizando as bases do poço quadrado infinito para duas partículas interagentes.

METODOLOGIA

3.1. ANÁLISE DO SABER A ENSINAR

O objetivo principal desse trabalho é construir um saber a ensinar matematicamente simplificado. Já discutimos anteriormente que o método de HFR será escolhido para ser o saber sábio. Discutimos também que o saber ensinado consiste em uma adaptação do saber a ensinar. Agora discutiremos como esse trabalho foi desenvolvido a partir do significado de cada parâmetro da transposição Didática. Consideraremos os livros didáticos que abordam a teoria de HFR, um dos exemplos de saber a ensinar. Nesse trabalho, fizemos um levantamento bibliográfico de livros, artigos e sites que abordam essa teoria com objetivo de analisar o saber a ensinar. A importância dessa análise é verificar como os livros tratam o método de

HFR, quais as ferramentas matemáticas que são utilizadas, se porventura fazem abordagens qualitativas ou somente quantitativas, ou ambas, se fazem uma abordagem histórica de como surgiu o método ou discute qual a necessidade apresentada pela ciência que deram origem a teoria de HFR. Também pretendemos analisar como cada livro desenvolvem as etapas do ciclo autoconsistente. Assim estaremos analisando o saber a ensinar, ou seja, a passagem dessa teoria que é dominada somente por uma pequena esfera de pessoas (cientistas e pesquisadores da área) para uma esfera maior de pessoas (alunos que se especializam nessa área). O instrumento que permite essa passagem são os livros didáticos. Verificamos que, grosso modo, as abordagens das aplicações do método nos livros didáticos geralmente são feitas de acordo com as seguintes etapas:

I. Obtenção dos operadores de Fock de duas maneiras distintas: ou utilizando o princípio variacional ou simplesmente reescrevendo o hamiltoniano do sistema em termos dos operadores de um elétron e de dois elétrons (troca e Coulomb). Alguns livros desenvolvem essa etapa de forma qualitativa, ou seja, dando ênfase a uma abordagem histórica, apresentando as equações principais do método sem prová-las, mas explicando o significado físico de cada uma delas.

II. Definição de um conjunto de funções de base e a construção das matrizes de sobreposição, da energia cinética e da energia potencial devido à interação entre dois elétrons (Coulomb e troca) e de um elétron (interação elétron-núcleo). Vale salientar que o termo “construção das matrizes” envolve necessariamente resolução das integrais.

III. Realização do ciclo auto-consistente completo com um “chute” inicial da matriz densidade e, posteriormente, calculando-se novos autovalores, autovetores, uma nova matriz densidade e assim sucessivamente.

De acordo com as nossas análises pudemos observar que dificilmente os livros agrupam, em um só procedimento, todas essas etapas de um ciclo SCF.

Alguns desenvolvem ou dão ênfase somente a etapa (I), outros a (I) e a (III) e assim por diante. Com isso, estipulamos um critério de análise através das seguintes categorias:

1. Livros que somente mostram a etapa (I), apresentando as outras etapas, mas sem o desenvolvimento quantitativo.
2. Livros que constroem as matrizes de sobreposição e desenvolvem o ciclo autoconsistente ou simplesmente apresentam resultados obtidos a partir de um ciclo autoconsistente sem mostrar os cálculos envolvidos no desenvolvimento dos procedimentos do ciclo, ou seja, aqueles que mostram apenas as etapas (I) e (II) apresentando a etapa (III), mas sem o desenvolvimento de um ciclo autoconsistente completo.
3. Livros que constroem as matrizes, desenvolvem o ciclo autoconsistente e resolvem as integrais, ou seja, aqueles que mostram as etapas (I), (II) e (III) de forma quantitativa e/ou qualitativa.

A maioria do material que analisamos seguem alguns desses critérios de forma bem semelhante. Portanto, para que a análise não fique tão repetitiva selecionamos quatro livros que consideramos representativos de um amplo espectro da literatura dessa área do conhecimento para serem analisados por possuírem características bem específicas em relação aos critérios de análise que desenvolvemos. De cada livro discutiremos somente a parte que nos interessa que é a aplicação do método de HFR. Os livros que selecionamos foram: (Alcacer, 2006), (Eisberg, 1979), (Levine, 2009), (Szabo, 2006). De cada livro selecionado traremos um exemplo de como cada um deles desenvolvem os procedimentos do ciclo SCF.

3.2. ANÁLISE DO LIVRO DO ALCÁCER

O livro do Alcácer é um livro de química quântica computacional e aborda o método de HFR no capítulo 7 cujo título é teoria dos orbitais. Nesse capítulo o operador de Fock é obtido a partir do princípio variacional de acordo com a etapa I (que desenvolvemos). Também todos os passos das etapas II e III são desenvolvidos no decorrer do capítulo. No complemento desse capítulo, encontram-se alguns exemplos da aproximação de HFR aplicados a átomos (H_2 e H_2^+) e a moléculas (HeH^+ e H_2O). As bases escolhidas no desenvolvimento das etapas do ciclo autoconsiste, na maioria dos exemplos, são gaussianas determinantes de Slater. Para cada caso as etapas são desenvolvidas passo a passo. Embora as integrais de dois elétrons para esses exemplos não sejam resolvidas, em cada caso é mostrado uma tabela já com os resultados. Evidentemente essas integrais são bem trabalhosas, mas em um dos apêndices é mostrado como calcular tais integrais. Com isso, o livro do Alcácer por ser bem completo, em se tratando da aplicação do método de HFR, pode ser considerado “completo” na medida em que desenvolve todas as etapas (I, II, III) e, portanto, se encaixa na categoria 3.

3.2.1. Exemplo do Livro do Alcácer: Átomo de Hélio em aproximações SCF-LCBF

Etapa 1- Escolha da base: base zeta-dupla $\{1s, 1s'\}$:

$$1s(r) = \frac{\zeta_1^{3/2}}{\pi^{1/2}} e^{-\zeta_1 r}, \quad 1s'(r) = \frac{\zeta_2^{3/2}}{\pi^{1/2}} e^{-\zeta_2 r}, \quad \text{onde } \zeta_1 = 1,45 \text{ e } \zeta_2 = 2,90.$$

Etapa 2-Cálculo dos Integrais e construção das Matrizes S, T, V , e $\hat{H} = T + V$:

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} \langle s|s \rangle & \langle s|s' \rangle \\ \langle s'|s \rangle & \langle s'|s' \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 8 \left[\frac{\zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2} \right]^{3/2} \\ 8 \left[\frac{\zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2} \right]^{3/2} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & (1-\tau^2)^{3/2} \\ (1-\tau^2)^{3/2} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0,8381 \\ 0,8381 & 1 \end{pmatrix},$$

$$T = \begin{pmatrix} \langle s|-\frac{1}{2}\nabla^2|s \rangle & \langle s|-\frac{1}{2}\nabla^2|s' \rangle \\ \langle s'|-\frac{1}{2}\nabla^2|s \rangle & \langle s'|-\frac{1}{2}\nabla^2|s' \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\zeta_1^2 & \frac{1}{8}(\zeta_1 + \zeta_2)^2(1-\tau^2)^{5/2} \\ \frac{1}{8}(\zeta_1 + \zeta_2)^2(1-\tau^2)^{5/2} & \frac{1}{2}\zeta_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1,05125 & 1,76202 \\ 1,76202 & 4,20500 \end{pmatrix},$$

$$V = \begin{pmatrix} \langle s|-2/r|s \rangle & \langle s|-2/r|s' \rangle \\ \langle s'| -2/r|s \rangle & \langle s'| -2/r|s' \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2\zeta_1 & (\zeta_1 + \zeta_2)^2(1-\tau^2)^{3/2} \\ (\zeta_1 + \zeta_2)^2(1-\tau^2)^{3/2} & -2\zeta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2,9000 & -3,6455 \\ -3,6455 & -5,8000 \end{pmatrix},$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \begin{pmatrix} -1,8488 & -1,8835 \\ -1,8835 & -1,5950 \end{pmatrix}.$$

Os 16	Só 6 valores de diferentes
Integrais	
V1111	$V_{1111} = \iint \frac{\phi_1(1)^2 \phi_1(2)^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad \langle ss ss \rangle = \frac{5}{8}\zeta_1 = 0,90625$
V1112	$V_{2111} = \iint \frac{\phi_1(1)\phi_2(1)\phi_1(2)^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$
V1121	
V1122	$\langle ss ss' \rangle = \frac{1}{32}(1-\tau^2)(1-\tau'^2)(5-\tau'^2)(3\zeta_1 + \zeta_2) = 0,90409$
V1211	
V2211	$V_{2211} = \iint \frac{\phi_2(1)\phi_2(2)\phi_1(1)\phi_1(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$
V2121	
V2112	$\langle ss s's' \rangle = \frac{1}{16}(1-\tau^2)(5-\tau^2)(\zeta_1 + \zeta_2) = 1,18148$
V1221	
V1212	$V_{2121} = \iint \frac{\phi_1(2)^2 \phi_2(1)^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$

	$\langle ss' ss' \rangle = \frac{5}{16} (1 - \tau^2)^3 (\zeta_1 + \zeta_2) = 0,9543$
V2221	$V_{2221} = \iint \frac{\phi_2(1)^2 \phi_2(2) \phi_1(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$
V2212	
V2112	
V1222	$\langle ss' s's' \rangle = \frac{1}{32} (1 - \tau^2)^{3/2} (1 - \tau''^2) (5 - \tau''^2) (\zeta_1 + 3\zeta_2) = 1,29666$
V2222	$V_{2222} = \iint \frac{\phi_2(1)^2 \phi_2(2)^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad \langle s's' s's' \rangle \frac{5}{2} \zeta_2 = 1,81250$

Tabela 1: exemplo do livro do Alcácer: *Integrais de dois elétrons*.

Etapa 3- Diagonalização da matriz S e obtenção do coeficiente \hat{X} :

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 1,8381 & 0,0000 \\ 0,0000 & 0,1619 \end{pmatrix}, \quad U = \begin{pmatrix} 0,7071 & 0,7071 \\ 0,7071 & -0,7071 \end{pmatrix}, \quad S^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0,7376 & 0,0000 \\ 0,0000 & 2,4849 \end{pmatrix}.$$

$$\hat{X} = US^{-1/2} = S^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0,5216 & 1,7571 \\ 0,5216 & -1,7571 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X}^\dagger = \begin{pmatrix} 0,5216 & 0,5216 \\ 1,7571 & -1,7571 \end{pmatrix}.$$

Onde U é a matriz que diagonaliza \hat{S} , s é matriz \hat{S} diagonalizada e \hat{X} é a matriz de transformação.

Etapa 4- Escolha da primeira versão das matrizes C e D (só orbitais ocupadas):

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} 1,0000 \\ 0,0000 \end{pmatrix}, \quad \hat{C}^\dagger = (1,0000 \ 0,0000); \quad \hat{D} = 2|C\rangle\langle C| = 2\hat{C}\hat{C}^\dagger = \begin{pmatrix} 2,0000 & 0,0000 \\ 0,0000 & 0,0000 \end{pmatrix}.$$

Etapa 5- Construção da matriz de Fock (\hat{F} e \tilde{F}):

Para construir a matriz de Fock, o livro do Alcácer faz uso da matriz de elementos dado pela expressão $G_{pq} = \sum_{rs} D_{rs} \left(\langle pq | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right)$.

A matriz obtida é dada por:

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} 0,9063 & 0,9041 \\ 0,9041 & 1,4082 \end{pmatrix}.$$

então, a matriz de fock \hat{F} pode ser calculada como:

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{G} = \begin{pmatrix} -0,9425 & -0,9794 \\ -0,9794 & -0,1868 \end{pmatrix}.$$

e, como $\tilde{F} = \hat{X}\hat{F}\hat{X}$, então temos,

$$\tilde{F} = \begin{pmatrix} -0,8400 & -0,6926 \\ -0,6926 & 2,5612 \end{pmatrix}.$$

Etapa 6- Diagonalização de \tilde{F} para obter os autovalores ε e os autovetores \tilde{C} :

Ao diagonalizar, o livro apresenta os seguintes resultados para os autovalores e autovetores,

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} -0,9757 & 0,0000 \\ 0,0000 & 2,6958 \end{pmatrix}, \quad \tilde{C} = \begin{pmatrix} 0,9814 & 0,1922 \\ 0,1922 & -0,9814 \end{pmatrix}.$$

Etapa 7- Conversão de \tilde{C} em \hat{C} e cálculo de uma nova matriz:

A conversão é feita a partir da seguinte expressão,

$$\hat{C} = \hat{X}\tilde{C} = \begin{pmatrix} 0,8495 & -1,1641 \\ 0,1742 & 1,8246 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}^\dagger = \begin{pmatrix} 0,8495 & 0,1742 \\ -1,6241 & 1,8246 \end{pmatrix}.$$

Logo, a nova matriz é dada por:

$$\mathbf{D} = 2|C\rangle\langle C| = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger = 2 \begin{pmatrix} 0,7217 & 0,1480 \\ 0,1480 & 0,0303 \end{pmatrix}.$$

Etapa 8- Cálculo da energia:

A energia calculada para a primeira iteração é dada por:

$$E_{RHF} = \frac{1}{2} \text{tr} [\mathbf{D}(\mathbf{H} + \mathbf{F})] = -2,8615 E_h,$$

Na expressão acima $E_h = 27,21150 eV$ é conhecida como energia de Hartree.

Etapas 9- Retornar ao item cinco até que a energia total do passo anterior não difira significativamente do passo atual:

O livro do alcácer retorna ao item cinco, refaz as etapas e depois de 6 iterações apresenta os resultados dos autovetores, autovalores e da energia na versão restrita do método de HF para o sistema no estado mínimo:

$$C = \begin{pmatrix} 0,8409 & -1,6286 \\ 0,8409 & 1,8236 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} -0,9182 & 0 \\ 0 & 2,7930 \end{pmatrix}, \quad E_{RHF} = -2,8617 E_h$$

Devemos ressaltar que as integrais de dois elétrons mostradas na tabela (1) são integrais complicadas envolvendo harmônicos esféricos. Por exemplo, a integral de repulsão entre dois elétrons no orbital $1s$ é da forma:

$$I = \langle 1s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) \rangle. \quad (104)$$

$$\text{Usando as funções do átomo de hidrogênio } 1s(\mathbf{r}_1) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr_1} \text{ e } 1s(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr_2}$$

,de (104), obtemos,

$$I = \frac{Z^6}{\pi} \int d\tau_1 \int d\tau_2 e^{-2Zr_1} e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_{12}}. \quad (105).$$

O termo $1/r_{12}$ é expandindo nas harmônicas esféricas:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2), \quad (106)$$

onde $r_{<}$ é o menor valor de r_1 e r_2 e $r_{>}$ é o maior valor de r_1 e r_2 . Substituindo (106) em (105) obtêm-se,

$$I = 16Z^6 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1} e^{-2Zr_2} \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{00}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{00}(\theta_1, \phi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{00}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{00}(\theta_2, \phi_2) \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (107)$$

3.3. ANÁLISE DO LIVRO DO EISBERG

O livro do Eisberg é um livro de física quântica introdutório sem a notação de Dirac. No capítulo 9 cujo título é: Átomos multieletrônicos-Estados Fundamentais e Excitações por Raios X, na seção 9-6 é feita uma abordagem puramente qualitativa do método de Hartree. Nessa abordagem não se utiliza nenhum cálculo envolvendo o princípio variacional, operadores de Fock ou coisas do tipo. Somente é discutido a aproximação de Hartree e em algumas poucas linhas fala-se da importância dos cálculos desenvolvidos por Fock. Os elétrons são tratados como se eles se movessem independentemente e também não são utilizadas autofunções antissimétricas, não levando em consideração o princípio da indistinguibilidade. Apesar desse livro não chegar a discutir contribuições de Roothann, por considerar uma teoria avançada, iremos encaixá-lo na categoria 1, pois, embora não desenvolva os cálculos envolvido na teoria, traz aspectos qualitativos e até mesmo históricos que consideramos importante no desenvolvimento do saber ensinado. O livro do Eisberg não apresenta as etapas do ciclo autoconsistente e, portanto, não apresentaremos nenhum exemplo do mesmo.

3.4. ANÁLISE DO LIVRO DO LEVINE

O Levine é um livro de Química Quântica que em algumas seções aborda o método de HFR. No capítulo 18 (estrutura atômica) em uma pequena seção, é discutido as funções de onda de HF. A discussão segue um caminho qualitativo, trazendo aspectos históricos, apresentando as contribuições de cada cientista no desenvolvimento do método. No capítulo 19 (estrutura da molécula) o livro retorna a discussão do método para explicar algumas características importantes do operador de Fock apresentando algumas equações mas sem demonstrar matematicamente

sua origem. Traz também vários resultados de cálculos de moléculas a partir do desenvolvimento autoconsistente. Porém, grande parte da abordagem é feita de forma qualitativa. Portanto, O livro do Levine se encaixa na categoria 2.

3.4.1. Exemplo do livro do Levine: Conjunto de base mínima da molécula HF (fluoreto de Hidrogênio)

No livro do Levine não é mostrado as etapas do ciclo autoconsistente explicitamente como no livro do Alcácer, no entanto, o livro deixa claro que os resultados foram obtidos a partir das etapas do ciclo SCF. Por exemplo, no cálculo do conjunto das bases mínima da molécula HF (fluoreto de Hidrogênio) a solução da equação de Hartree-Fock usando o conjunto de base mínima para uma molécula σ é apresentada pelo livro (p.692) de forma direta, sem cálculos ou demonstrações, a partir da seguinte combinação:

$$\begin{aligned} 1\sigma &= 1,000(F1s) + 0,012(F2s) + 0,002(F2p_z) - 0,003(H1s), \\ 2\sigma &= -0,018(F1s) + 0,914(F2s) + 0,090(F2p_z) - 0,154(H1s), \\ 3\sigma &= -0,023(F1s) - 0,411(F2s) + 0,711(F2p_z) - 0,516(H1s). \end{aligned}$$

3.5. ANÁLISE DO LIVRO DO SZABO

O livro do Szabo é um livro de química quântica avançada que discute a teoria da estrutura eletrônica e que dá grande ênfase ao método de HFR nos cálculos que envolvem a teoria dos orbitais. Em vários capítulos do livro esse método é discutido. Nesse livro, a teoria de HFR é levada tão a sério que é reservado um capítulo inteiro (capítulo 3) só pra discutir a aproximação de HF. Nesse capítulo a abordagem é feita de maneira tanto qualitativa quanto quantitativa, com ênfase maior no quantitativo. Existe pouca preocupação com os aspectos históricos. O interesse maior consiste em desenvolver todas as etapas matemáticas

e explicar fisicamente o significado de cada termo envolvido em cada expressão que surge. Apesar de desenvolver todo método autoconsistente, as integrais não são resolvidas, mas, assim como no livro do Alcácer é mostrado no apêndice como resolver integrais do tipo. No final do livro (também nos apêndices) é mostrado um programa computacional desenvolvido em Fortran, que realiza todos os passos de um ciclo autoconsistente para o caso de dois elétrons. Assim, o livro do Szabo é bem mais completo no sentido de trazer e explicar os conteúdos (teorias, métodos, princípios e propriedades matemáticas) referentes à aplicações da teoria de HFR do que os demais. Nesse caso, pela nossa avaliação esse livro por desenvolver todas as etapas se encaixa na categoria 3.

3.5.1. Exemplo do livro do Szabo: Cálculos SCF na Molécula $STO-3G$ HeH^+

As etapas do SCF desenvolvido pelo livro do Szabo é bem parecido com o livro do Alcácer:

Etapa 1- Escolha das bases:

$$\phi_1 \approx \left(\zeta_1^3 / \pi \right)^{1/2} e^{-\zeta_1 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|}, \quad \phi_2 \approx \left(\zeta_2^3 / \pi \right)^{1/2} e^{-\zeta_2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|}.$$

Etapa 2-Cálculo das Integrais e construção das Matrizes S, T, V , e

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^1 + \hat{V}^2:$$

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 1,0 & 0,4508 \\ 0,4508 & 1,0 \end{pmatrix}, \quad \hat{T} = \begin{pmatrix} 2,1643 & 0,1670 \\ 0,1670 & 0,7600 \end{pmatrix}, \quad \hat{V}^1 = \begin{pmatrix} -4,1398 & -1,1029 \\ -1,1029 & -1,2652 \end{pmatrix},$$

$$\hat{V}^2 = \begin{pmatrix} -0,6772 & -0,4113 \\ -0,4113 & -1,2266 \end{pmatrix}.$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^1 + \hat{V}^2 = \begin{pmatrix} -2,6527 & -1,3472 \\ -1,3472 & -1,7318 \end{pmatrix}.$$

Os resultados das integrais de dois elétrons são os seguintes:

$$\begin{aligned}
\langle \phi_1 \phi_1 | \phi_1 \phi_1 \rangle &= 1,3072 \text{ u.a.} & \langle \phi_2 \phi_2 | \phi_1 \phi_1 \rangle &= 0,6057 \text{ u.a.} \\
\langle \phi_2 \phi_1 | \phi_1 \phi_1 \rangle &= 0,4373 \text{ u.a.} & \langle \phi_2 \phi_2 | \phi_2 \phi_1 \rangle &= 0,3118 \text{ u.a.} \\
\langle \phi_2 \phi_1 | \phi_2 \phi_1 \rangle &= 0,1773 \text{ u.a.} & \langle \phi_2 \phi_2 | \phi_2 \phi_2 \rangle &= 0,7746 \text{ u.a.}
\end{aligned}$$

Etapa 3- Diagonalização da Matriz S e cálculo do coeficiente \hat{X} :

$$U = \begin{pmatrix} [2]^{-1/2} & [2]^{-1/2} \\ [2]^{-1/2} & -[2]^{-1/2} \end{pmatrix},$$

$$s^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0,8302 & 0,0 \\ 0,0 & 1,3493 \end{pmatrix},$$

$$\hat{X} = U s^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0,5871 & 0,9571 \\ 0,5871 & 0,9571 \end{pmatrix}.$$

Etapa 4- Primeira versão da matriz densidade:

$$D = \begin{pmatrix} 1,7266 & 0,2599 \\ 0,2599 & 0,0391 \end{pmatrix}.$$

Etapa 5- Construção da matriz de Fock (\hat{F} e \tilde{F}):

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} 1,2623 & 0,3740 \\ 0,3740 & 0,9890 \end{pmatrix},$$

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{G} = \begin{pmatrix} -2,6527 & -1,3472 \\ -1,3472 & -1,7318 \end{pmatrix}.$$

$$\tilde{F} = \hat{X} \hat{F} \hat{X} = \begin{pmatrix} -2,4397 & -0,5158 \\ -0,5158 & -1,5387 \end{pmatrix}.$$

Etapa 6- Diagonalização de \tilde{F} para obter os autovalores ε e os autovetores \tilde{C} :

$$\mathbf{C}' = \begin{pmatrix} 0,9104 & 0,4136 \\ 0,4136 & -0,9104 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} -2,6741 & 0 \\ 0 & -1,3043 \end{pmatrix}.$$

Etapa 7- Conversão de $\tilde{\mathbf{C}}$ em $\hat{\mathbf{C}}$:

$$\hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{X}}\tilde{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} 0,9291 & -0,6259 \\ 0,1398 & 1,1115 \end{pmatrix}.$$

Etapa 8- Construção da nova matriz de Fock:

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{H}} + \hat{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} -1,3904 & -0,9732 \\ -0,9732 & -0,7429 \end{pmatrix}.$$

Depois de algumas iterações o livro apresenta o resultado final das energias e dos autovetores do estado minimizados que são dados por:

$$\tilde{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} 0,8019 & -0,7823 \\ 0,3368 & 1,0684 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} -1,5975 & 0,0 \\ 0,0 & -0,0617 \end{pmatrix}.$$

Também o livro traz uma tabela (tabela 2) mostrando os resultados da matriz densidade e da energia eletrônica durante o processo (STO-3G HeH^+).

Iteração	P_{11}	P_{12}	P_{22}	$E_0(u.a)$
1	1,7266	0,2599	0,0391	-4,141863
2	1,3342	0,5166	0,2000	-4,226492
3	1,2829	0,5384	0,2247	-4,227523
4	1,2864	0,5400	0,2267	-4,227529
5	1,2862	0,5402	0,2269	-4,227529
6	1,2861	0,5402	0,2269	-4,227529

Tabela 2: Exemplo do livro do Szabo: resultados da matriz densidade e da energia eletrônica.

3.6. CONCLUSÕES OBTIDAS A PARTIR DA ANÁLISE DOS LIVROS

Devemos ressaltar que de acordo com os critérios estabelecidos a “posição” que colocamos cada livro não os coloca em nenhuma posição especial no sentido de possuir uma abordagem mais correta ou mais didática do que os outros. Estamos apenas analisando as diversas formas de como o saber a ensinar foi construído e, não desenvolvendo um julgamento de quais abordagens são as mais adequadas. Queremos entender o processo de transformação pela qual passou a teoria de HFR e estabelecer uma legitimação de um saber analisando a teoria sobre o ponto de vista de cada nível da transposição didática. Como bem destacou Pinho Alves (2000),

O saber a ensinar é entendido como um novo saber, sua estrutura de origem está localizada fora do contexto acadêmico produtor do saber sábio. Dessa forma, para que na integração entre objetos de ensino não haja prevalência de conceitos sem significado, é recomendado o uso das diferentes fontes de referência, que inspiram e estabelecem a legitimação de um saber (p. 23).

A análise nos permitirá enxergar os elementos envolvidos na teoria que a torna complicada de ser ensinada para alunos de graduação. Selecionamos de propósito quatro livros, três que são utilizados somente em cursos avançados de Química e Mecânica Quântica e um que é utilizado geralmente no curso de física moderna.

Embora cada livro possua características bem específicas, todos eles concordam com o fato de que o método de HFR possui uma matemática bem trabalhosa e que somente para alguns poucos casos é possível resolver as equações que surgem de forma analítica. Em outras palavras, é a matemática envolvida no método e, conseqüentemente, nas aplicações do método, etapas do ciclo SCF, a responsável por torná-lo tão trabalhoso e complicado de ser abordado na graduação. O entendimento quantitativo do método exige um grande domínio de cálculo avançado e de álgebra Linear. Na verdade o entendimento físico (qualitativo) do método não é tão complicado. Existem disciplinas em um curso de física que são bem mais difíceis. Mas concordamos com o fato de que nenhum desses exigiria

tanto esforço matemático quanto o de resolver analiticamente todas as integrais que surgem ao se aplicar o método de HF em uma molécula contendo N elétrons e M núcleos. O número de integrais que surge a partir da expressão (81) vai de acordo com número de elétrons e com o tamanho da base. A relação que fornece um número de integrais por elétron é da ordem de k^4 , onde k é o número de elétrons. Assim, se aplicarmos o método ao átomo de H_2 , com uma base mínima para o mesmo (uma função de base por elétron), por exemplo, obteríamos 16 integrais das quais, por simetria, basta levar em consideração 6 delas. Se tomássemos o Lítio, que possui 3 elétrons, a equação (50) forneceria 81 integrais para uma base mínima e, assim por diante. Além disso, os livros que analisamos constroem as integrais utilizando funções de base do tipo Slater (*Slater type orbitals-STO*) dada por:

$$\phi^{STO} = Nr^{n-1}e^{\zeta r}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (108)$$

Onde ζ é conhecido como expoente orbital zeta que pode associar-se ao número atômico efetivo Z^* pela relação Z^*/n ; N é a constante de normalização e a função Y_{lm} são os harmônicos esféricos. Para minimizar os cálculos das integrais que possuem funções exponenciais geralmente utilizam-se funções gaussianas do tipo e^{-ar^2} onde para cada base ϕ temos uma combinação linear com várias gaussianas de forma que a expressão (102) assume a forma

$$\phi^{CGF} = \sum k_{rp} \phi_r^{GTO} \quad (109)$$

O uso dessas bases deixa os cálculos ainda mais complicados, possibilitando o surgimento de integrais envolvendo harmônicos esféricos e polinômios de Laguerre.

Uma das exigências principais da transposição didática é que no processo de transformação a teoria (com suas propriedades e características) deve ser preservada para ser assimilada pelos alunos. Portanto, visto que o maquinário matemático torna-se um obstáculo ao aprendizado dos conceitos, à adaptação deve

ser feita a partir de simplificações matemáticas. Nosso interesse não é chegar em resultados precisos mas simplesmente mostrar como o método pode ser implementado utilizando ferramentas matemáticas que qualquer aluno dos últimos períodos de física ou química consiga dominar.

De acordo com os conteúdos programáticos dos cursos de Física Moderna e Quântica, o poço quadrado infinito unidimensional e o potencial delta de Dirac são conteúdos que geralmente são vistos na maioria das universidades. Isso significa que esses conteúdos são acessíveis a alunos de graduação. Iremos, portanto, utilizá-los como procedimentos metodológicos que servirão como peças chave de adaptação que iremos construir.

3.7. ADAPTAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DO CICLO AUTOCONSISTENTE DO MÉTODO DE HFR

Com base no esquema desenvolvido por FRIOLANI (seção 2.1) fizemos um esquema semelhante onde estão ilustradas as propostas e os objetivos principais fundamentados no conceito de transposição didática que mostra como esse trabalho foi pensado e elaborado (figura 3). A comparação entre os dois esquemas permite observar que o método de HF nesse trabalho será escolhido como sendo o saber sábio. Nossa proposta é adaptar matematicamente os procedimentos necessários envolvidos nas etapas de um Ciclo Autoconsistente que são desenvolvidos a partir do método de HFR. Nesse caso, nossa proposta se restringe a uma adaptação da aplicação do método de HFR e não do método em si, desenvolvendo assim um saber a ensinar matematicamente simplificado. Concordamos que a matemática envolvida na construção do método, como pode ser vista na fundamentação teórica, envolve manipulações de álgebra linear e cálculos avançados. Embora na aplicação em geral também apareça integrais de funções especiais, nosso objetivo principal é buscar uma estratégia que possa substituí-las por integrais simples. Para isso, aplicaremos o método de HF ao poço quadrado Infinito unidimensional com o uso do potencial delta de Dirac para interação elétron-elétron. A função delta de Dirac é aplicada em alguns casos realistas como, por exemplo, pode ser utilizada para

representar a densidade de uma carga pontual. Contudo, não encontramos na literatura uma situação realista convincente que descreva a interação de dois elétrons a partir de um potencial delta de Dirac. Por isso, iremos utilizar esse potencial como sendo um potencial alegórico. Como nosso objetivo é somente simplificar matematicamente as etapas do SCF, esse potencial será utilizado com este objetivo. A partir dessa adaptação o saber a ensinar passa a ser o ensino da aplicação do método, matematicamente adaptado para um curso de licenciatura em física ou em química. Em relação ao saber disponível, esse trabalho permitirá o estudo de partículas interagentes, raramente discutidos na graduação, e também dos procedimentos associados ao método autoconsistente (somente abordados profundamente em áreas específicas).

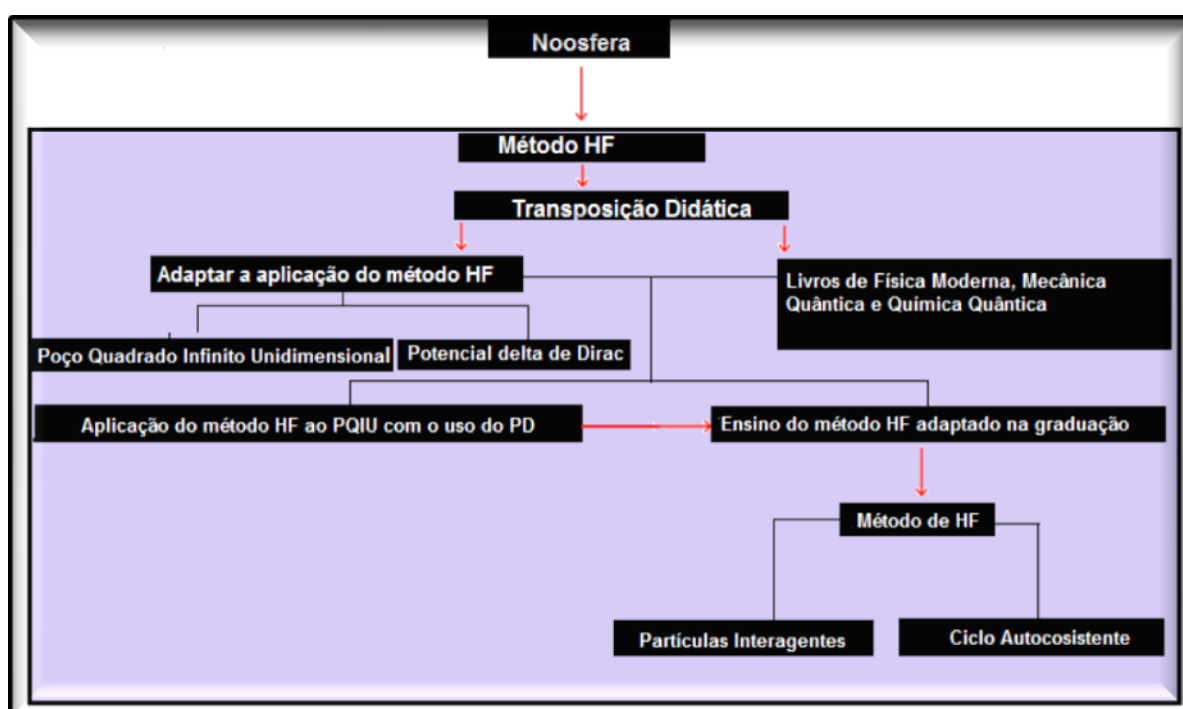


Figura 5: Esquema que ilustra segundo a visão desse trabalho a adaptação do método de HFR sob os vários parâmetros da transposição Didática: comparar com o esquema da página 20.

3.8. POÇO QUADRADO INFINITO UNIDIMENSIONAL

O poço quadrado infinito é um dos modelos mais simples utilizado pela mecânica quântica para estudar os estados ligados de uma partícula. No estado ligado as partículas com níveis de energia ε_i estão presas por duas barreiras de potencial $V(x)$ de ambos os lados (figura 6). As partículas oscilam de um lado para outro, mas não conseguem escapar. No poço de potencial infinito considera-se que os potenciais possuem valores de energia tão alto que são considerados infinitos em comparação com as energias das partículas. Esse efeito é de fundamental importância para a mecânica quântica, pois só há quantização de energia se os potenciais forem capazes de aprisionarem as partículas (Eisberg, 1979, pg. 271).

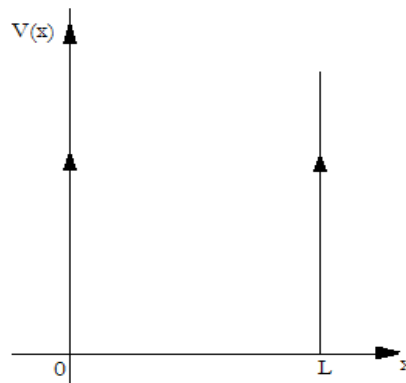


Figura 6: Energia potencial de um poço quadrado infinito de largura L

Considere o poço infinito de largura L conforme mostra a figura 6. Dentro do poço a energia potencial $V(x)$ é zero. Imaginemos o caso de uma única partícula aprisionada pelo poço. Para estudar esse sistema e encontrar as autofunções e as autoenergias, devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo que, para esse caso pode ser escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x). \quad (110)$$

“Isolando” a derivada segunda na expressão acima, obtemos a seguinte equação de segunda ordem:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi(x) = -k^2\Psi(x), \quad (111)$$

onde $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Agora, precisamos encontrar a solução da equação (111) que é dada por,

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx. \quad (112)$$

É claro que esta não é ainda a solução completa, pois ainda temos que encontrar os valores de A , B e k . Para encontrar a solução devemos aplicar as condições de contorno em (112) para obter os valores de B e de k . Enquanto A é obtido por normalização. As condições de contorno são as seguintes:

$$\begin{cases} \Psi(0) = 0 & \text{condição 1} \\ \Psi(L) = 0 & \text{condição 2} \end{cases}. \quad (113)$$

Aplicando a primeira condição na equação (112) obtemos que $B=0$. A segunda condição implica que:

$$\Psi(L) = A \sin kL = 0 \quad (114)$$

Só que, para que $A \sin kL = 0$, o número de ondas k tem que assumir os seguintes valores:

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad n=1,2,3,4,\dots \quad (115)$$

Logo, os autovalores de energia em termo de k toma a forma:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}. \quad (116)$$

Encontradas as auto-energias precisamos saber agora as autofunções que irão fornecer os elementos da base do sistema. Para isso, basta normalizar a função (114) para encontrar o valor de A . Nesse caso temos,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \Psi_n dx = \int_0^L A_n^2 \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx = 1. \quad (117)$$

Resolvendo a integral acima encontramos que $A_n = \sqrt{\frac{2}{L}}$. Assim, as autofunções (que são as funções normalizadas que resolve o nosso problema) ficam dadas por:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (118)$$

Na graduação de física (Licenciatura ou Bacharelado), no curso de física moderna, geralmente esse exemplo é utilizado como modelo para estudar a ES para duas ou mais partículas não interagentes presas por um potencial infinito. Nosso objetivo nesse trabalho é estudar esse sistema para o caso de duas partículas interagentes que envolverá as aplicações do método de HF. Veremos que a escolha da base do poço quadrado infinito irá facilitar muito os cálculos das integrais que aparecem ao aplicarmos o método de HF.

3.9. FUNÇÃO DELTA δ DE DIRAC

A função delta de Dirac δ é definida pelas seguintes condições:

$$\delta(x-a) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ \infty & x = 0 \end{cases}. \quad (119)$$

Na verdade, rigorosamente a função de Dirac não se trata bem de uma função, pois não é finita em $x=a$. Os matemáticos a consideram como uma função generalizada ou distribuição, ou seja, como sendo o limite de uma função (Griffiths. 2011, pg 54). As condições dada por (119) implicam nas seguintes relações:

$$f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a) \text{ e } \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a)\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a)dx = f(a), \quad (120)$$

onde $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a)dx = 1$. As relações acima mostram que multiplicar $\delta(x-a)$ por uma função ordinária é o mesmo que multiplicá-la por $f(a)$, onde a é uma constante. Um potencial do tipo função Delta de Dirac pode ser escrito como:

$$V(x) = \gamma\delta(x-a). \quad (121)$$

Este será o potencial que iremos usar e, novamente, veremos que o uso deste potencial irá facilitar muito o manuseio das integrais que surgirão daqui pra frente. Nossa preocupação, sem dúvida, são essas tais integrais, pois estamos falando, como veremos, de 16 integrais. Isso porque iremos trabalhar com duas partículas apenas. Se por acaso, nos aventurássemos a trabalhar com três teríamos que lidar com 81 integrais, como foi discutido anteriormente. Não resta dúvida que o uso da base do poço infinito e do potencial de Dirac facilitará muita coisa.

3.10. APLICAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS SCF NA BASE DO PQIU

Vamos agora obter a energia para o caso restrito, $E_{RHF} = \frac{1}{2} \sum_{pq} (H_{pq} + G_{pq})$

utilizando as aplicações dos procedimentos SCF do método de HF. Faremos isso utilizando ferramentas que possam diminuir a complexidade matemática e torne a aplicação acessível aos alunos de graduação. Isso poderá ser feito utilizando bases do poço quadrado infinito unidimensional e o potencial delta de Dirac. Essa energia

em geral só pode ser calculada via método SCF. Por isso, iremos aplicar praticamente todos os procedimentos necessários do SCF apresentado na seção anterior para a base do poço quadrado infinito e também para um potencial em termo da função de Dirac.

ETAPA 1. Especificação do sistema.

Adotaremos neste trabalho um potencial de interação elétron-elétron do tipo delta de Dirac: $V_{12} = \gamma \delta(x_1 - x_2)$. As integrais de dois elétrons podem ser facilmente resolvidas, visto que para a função delta de Dirac temos que:

$$\int_{x_a}^{x_b} f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} f(x_0) & \text{se } x_0 \in [x_a, x_b] \\ 0 & \text{c.c.} \end{cases} \quad (122)$$

Por se tratar de partículas numa caixa, utilizaremos como função de base, funções do tipo $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$ com $n = 1, 2$; ou seja, $B = \left\{ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right\}$. Note que essa base evita a utilização de funções especiais, permitindo que as integrais sejam realizadas analiticamente. Por ser uma base ortonormal, a matriz de sobreposição (S) possuirá apenas elementos unitários na diagonal principal, ou seja, $\hat{S} = I_2$, onde I_2 é a matriz identidade de tamanho 2x2. Uma vez que $\hat{S} = I_2$ é fácil ver que $\tilde{F} = \hat{F}$ e $\tilde{C} = \hat{C}$. Além disso, ao restringir a base em dois elementos, a “diagonalização” envolverá uma matriz 2x2.

ETAPA 2 - Calculo das Integrais.

Inicialmente iremos calcular as integrais mais simples, envolvendo apenas um elétron. Sabemos que o Hamiltoniano do poço quadrado infinito é dado por $h_{(i)} = T_{(i)} + V_{(i)}$, onde $V_{(i)}$ e $T_{(i)}$ correspondem ao potencial de interação elétron-“núcleo” e a energia cinética do i -ésimo elétron, respectivamente. Nesse trabalho, atribuiremos

ao “fundo do poço” uma energia nula, ou seja, adotaremos $V_{(i)} = 0$. Nesse caso, a parte monoelétrica do Hamiltoniano do nosso sistema (Hamiltoniano de caroço) fica definido simplesmente como:

$$T_{(i)} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (123)$$

onde, na segunda igualdade da Equação (123), consideramos $\hbar=1$ e $m=1$ (unidades atômicas – u.a.). Como estamos trabalhando com duas funções de base, o operador de um elétron irá gerar uma matriz quadrada 2x2 do tipo:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (124)$$

cujos elementos H_{pq} são dados na tabela abaixo:

$H_{11} = -\frac{1}{2} \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \frac{d^2}{dx_1^2} \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \right] dx_1 = \frac{\pi^2}{2L^2}$
$H_{12} = -\frac{1}{2} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \frac{d^2}{dx_1^2} \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \right] dx_1 = 0$
$H_{21} = -\frac{1}{2} \int_0^L \sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \frac{d^2}{dx_1^2} \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \right] dx_1 = 0$
$H_{22} = -\frac{1}{2} \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \frac{d^2}{dx_1^2} \left[\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \right] dx_1 = \frac{2\pi^2}{L^2} .$

Tabela 3: Integrais de um elétron

Para facilitar a implementação computacional, iremos arbitrar os seguintes valores: $L = \pi / \sqrt{2} = \gamma$. Logo, de acordo com os resultados da Tabela 3, vemos que

a matriz H pode ser escrita como $\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$.

Abaixo, segue uma tabela com as integrais envolvendo dois elétrons. Apesar de termos dezesseis integrais, apenas seis possuem valores distintos.

$(11 11) =$ $= \frac{4\gamma}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \delta(x_1 - x_2) \sin^2\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) dx_1 dx_2 = \frac{3\gamma}{2L}$
$(22 22) =$ $= \frac{4\gamma}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sin^2\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \delta(x_1 - x_2) \sin^2\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right) dx_1 dx_2 = \frac{3\gamma}{2L}$
$(11 22) = (22 11) =$ $= \frac{4\gamma}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sin^2\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \delta(x_1 - x_2) \sin^2\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) dx_1 dx_2 = \frac{\gamma}{L}$
$(12 11) = (21 11) = (11 12) = (11 21) =$ $= \frac{4\gamma}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \delta(x_1 - x_2) \sin\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) dx_1 dx_2 = 0$
$(21 22) = (12 22) = (22 21) = (22 12) =$ $= \frac{4\gamma}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sin^2\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \delta(x_1 - x_2) \sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right) dx_1 dx_2 = 0$
$(12 12) = (21 21) = (12 21) = (21 12) =$ $= \frac{4\gamma}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) \delta(x_1 - x_2) \sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right) dx_1 dx_2 = \frac{\gamma}{L}.$

Tabela 4: Integrais de dois elétrons

ETAPA 3. Diagonalização da Matriz \hat{S} e construção das matrizes de transformação \hat{X} e \hat{Y} .

Como a base B contém elementos ortogonais, a matriz \hat{S} é diagonal ($\hat{S} = I_2$) de modo que esta etapa do processo torna-se desnecessária.

ETAPA 4. A primeira versão da matriz densidade D.

A matriz densidade, como vimos, é dada por $\hat{D} = 2\hat{C}\hat{C}^\dagger$, sendo \hat{C} a matriz cujos elementos são formados pelos valores dos coeficientes C_p^a . Em nosso caso, estamos considerando apenas um orbital espacial duplamente ocupado e uma base contendo dois elementos. Portanto, \hat{C} e \hat{C}^\dagger podem ser escritos como: $\hat{C} = \begin{pmatrix} C_1^1 \\ C_2^1 \end{pmatrix}$ e $\hat{C}^\dagger = \begin{pmatrix} C_1^{1*} & C_2^{1*} \end{pmatrix}$; de modo que, a matriz densidade assume a forma:

$$\hat{D} = 2\hat{C}\hat{C}^\dagger = 2 \begin{pmatrix} C_1^1 C_1^{1*} & C_1^1 C_2^{1*} \\ C_2^1 C_1^{1*} & C_2^1 C_2^{1*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix}. \quad (125)$$

Como uma primeira tentativa, arbitraremos a seguinte combinação linear para o nosso orbital espacial duplamente ocupado:

$$\tilde{\chi}_1(x) = 1 \cdot \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \right) \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) + 0 \cdot \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \right) \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right). \quad (126)$$

De acordo com a função acima temos: $C_1^1 = 1$ e $C_2^1 = 0$; o que resulta em uma “matriz” dos coeficientes dada por: $\hat{C} = \begin{pmatrix} C_1^1 \\ C_2^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Para se construir a matriz densidade (D), devemos nos lembrar que ela apenas leva em consideração os orbitais espaciais ocupados. Logo temos que:

$$\hat{D} = 2\hat{C}\hat{C}^\dagger = 2\begin{pmatrix} C_1^1 C_1^{1*} & C_1^1 C_2^{1*} \\ C_2^1 C_1^{1*} & C_2^1 C_2^{1*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (127)$$

que é a nossa primeira tentativa para a matriz densidade.

ETAPA 5. Construção da Matriz de Fock (\hat{F} e \tilde{F}).

A matriz de Fock, como vimos, é dada por $\hat{F} = \hat{H} + \hat{G}$. As matrizes \hat{S} e \hat{H} já foram obtidas. Falta ainda obter os elementos da matriz \hat{G} que, por sua vez, podem ser encontrados a partir da expressão $G_{pq} = \sum_{rs} D_{rs} \left(\langle pq | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right)$. De posse dos valores das integrais de Coulomb, troca, sobreposição e da matriz densidade, podemos construir a matriz \hat{G} , elemento por elementos (G_{pq}). Assim, para G_{11} , temos que:

$$G_{11} = D_{11} \left[(11|11) - \frac{1}{2} (11|11) \right] + D_{12} \left[(11|21) - \frac{1}{2} (11|21) \right] + D_{21} \left[(11|12) - \frac{1}{2} (12|11) \right] + D_{22} \left[(11|22) - \frac{1}{2} (12|21) \right].$$

Como $D_{12} = D_{21} = D_{22} = 0$, então, substituindo os valores das integrais de Coulomb e troca, obtemos:

$$G_{11} = 2 \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{3}{2} \right] = \frac{3}{2}.$$

Seguindo o mesmo raciocínio para os demais elementos segue que:

$$G_{12} = D_{11} \left[(12|11) - \frac{1}{2} (11|12) \right] = 2 \left(0 - \frac{1}{2} 0 \right) = 0,$$

$$G_{21} = D_{11} \left[(21|11) - \frac{1}{2} (21|11) \right] = 2 \left(0 - \frac{1}{2} 0 \right) = 0,$$

$$G_{22} = D_{11} \left[(22|11) - \frac{1}{2} (21|12) \right] = 2 \left(1 - \frac{1}{2} 1 \right) = 1.$$

Portanto, a primeira versão (ordem zero - $\hat{G}^{(0)}$) da matriz de dois elétrons passa a ser escrita como:

$$\hat{G}^{(0)} = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (128)$$

Finalmente, de posse da matriz $\hat{G}^{(0)}$ temos condições de construir a matriz de Fock (também de ordem zero):

$$\hat{F}^{(0)} = \hat{H} + \hat{G}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 3/2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5/2 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}. \quad (129)$$

Conforme dito anteriormente, como a base é ortonormal, temos que $\tilde{F} = \hat{F}$.

ETAPA 6. Diagonalizar a matriz \tilde{F} para obter os autovalores e autovetores \tilde{C} .

O próximo passo consiste em determinar os autovalores e autovetores da matriz \tilde{F} e obter novos coeficientes (\tilde{C}). Como ela já é uma matriz diagonal é fácil ver que seus autovalores são: $\lambda_1 = 5/2$ e $\lambda_2 = 5$. Para $\lambda_1 = 5/2$ obtemos o autovetor (coeficientes da expansão) $\tilde{C}_1^1 = 1$ e $\tilde{C}_2^1 = 0$. Já para $\lambda_2 = 5$ obtemos $\tilde{C}_1^2 = 0$ e $\tilde{C}_2^2 = 1$. Note que, por utilizarmos dois elementos na base B , todas as matrizes são de tamanho 2x2. Consequentemente têm-se dois autovalores e dois autovetores que por sua vez correspondem a dois níveis de energia e dois orbitais espaciais onde podem ser alocados até dois elétrons em cada um deles. Como nosso sistema possui apenas dois elétrons ambos serão colocados no orbital espacial de menor energia. Por este ser o orbital ocupado com a energia mais alta, ele é denominado HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*. Já o orbital espacial de maior energia, por não possuir elétrons, é usualmente chamado de orbital virtual. Logo, assim como no caso do HOMO, por ser o orbital virtual de mais baixa energia, é chamado de LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. A Figura 1

mostra nosso sistema com seus dois orbitais espaciais (HOMO e LUMO) e os dois elétrons ocupando o HOMO.

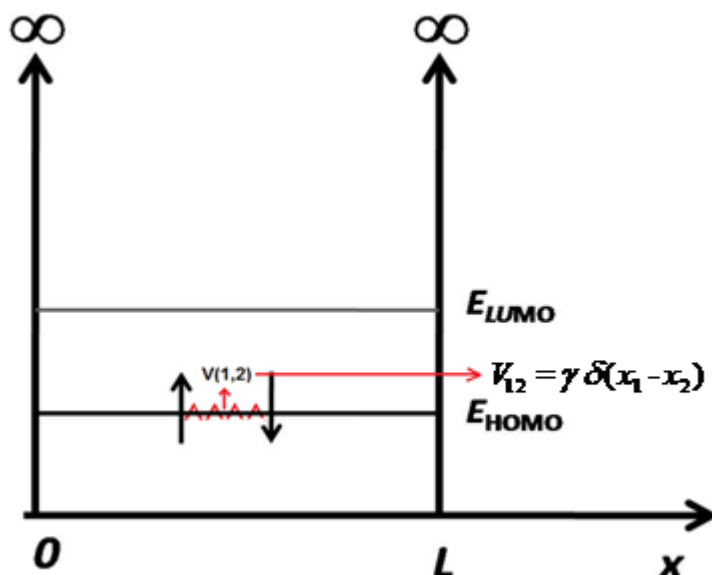


Figura 7: Níveis de energia do sistema após a convergência da energia. O “último” orbital ocupado HOMO com energia, HOMO = 2,5 u.a. e o primeiro orbital desocupado (virtual) LUMO com energia, LUMO = 5,0 u.a. (u.a. – unidades arbitrárias).

ETAPA 7. Converter \tilde{C} em \hat{C} e calcular uma nova matriz densidade (D)

Novamente, como a base é ortonormal, temos que $\tilde{C} = \hat{C}$. Além disso, por estarmos utilizando a versão restrita do método (RHFR), alocamos os dois elétrons no nível de energia mais baixo. Como a matriz densidade é construída levando-se em conta apenas orbitais espaciais (duplamente) ocupados, só os coeficientes dos orbitais ocupados são levados em consideração para o cálculo da nova matriz densidade (ordem um). Assim, vemos que após o primeiro ciclo iterativo, a nova matriz densidade fica: $D^{(1)} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, que coincidentemente, corresponde a nossa matriz tentativa (ordem zero).

ETAPA 8. Calcular a energia total do sistema.

Conforme visto anteriormente, a E_{RHF} pode ser calculada através da Equação

$E_{RHF} = \frac{1}{2} \text{tr} [\mathbf{D}(\mathbf{H} + \mathbf{F})]$, resultando em:

$$E_{RHF} = \frac{1}{2} \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 5/2 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix} \right] \right\} = \frac{7}{2}. \quad (130)$$

Aqui, vale salientar que a energia total do sistema não corresponde, simplesmente, ao menor valor da energia do orbital espacial multiplicado por dois (visto que ele é duplamente ocupado). Note que, se assim o fosse, estaríamos considerando a interação elétron-elétron duas vezes.

ETAPA 9. Retornar ao item cinco, até que a energia total do passo anterior não difira significativamente do passo atual

Neste exemplo em particular, vemos que após um ciclo completo, a nova matriz densidade (primeira ordem) é idêntica a nossa primeira tentativa (ordem zero). Em outras palavras, vemos que nosso ‘chute’ foi certo. Logo, se fossemos adiante com o método, as demais iterações ‘convergiriam’ para o mesmo resultado. Assim sendo, após a etapa 8 podemos encerrar o processo e afirmar que o mesmo convergiu.

3. 11. OUTRAS TENTATIVAS PARA A MATRIZ DENSIDADE DE ORDEM ZERO.

Talvez, o fato mais intrigante do método do campo autoconsistente é que o resultado final sempre será o mesmo não importando o chute inicial que é dado para os coeficientes que compõem a matriz densidade. Em outras palavras, o sistema converge para um valor mínimo de E_{RHF} . Espera-se que quanto mais próximo o chute estiver da ‘solução correta’ menor será o número de iterações realizadas para se chegar nela. Isso foi o que aconteceu no nosso exemplo: o chute foi certo. Contudo, para que não haja dúvidas acerca da afirmação anterior, desenvolvemos

um programa simples (ver apêndice) em linguagem Octave, que realiza todos os passos (de 1 até 9, para uma base ortonormal) dos procedimento do ciclo auconsiste. Essas iterações vão se repetindo até que se obtenha a matriz de autovalores para a energia (E_{RHF}) mínima. Abaixo, seguem as Tabelas 5 e 6, cada uma contendo um chute inicial distinto para a matriz densidade de ordem zero. Nas linhas cada tabela, colocamos os resultados das matrizes D , E e C , além da energia total (E_{RHF}), para algumas iterações.

Chute 2 $\rightarrow C_1^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_2^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$				
Iteração	Matriz D	Matriz F	Matriz ε	E_{RHF} (u.a.)
$n = 0$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,2500 & 1,0000 \\ 1,0000 & 5,2500 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1,9472 & 0 \\ 0 & 5,5528 \end{pmatrix}$	7,2500
$n = 1$	$\begin{pmatrix} 1,8320 & -0,5547 \\ -0,5547 & 0,1679 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4580 & -0,5547 \\ -0,5547 & 5,0419 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,3440 & 0 \\ 0 & 5,1560 \end{pmatrix}$	4,2346
$n = 10$	$\begin{pmatrix} 1,9989 & -0,0454 \\ -0,0454 & 0,0010 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4996 & 0,0569 \\ 0,0569 & 5,0004 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4983 & 0 \\ 0 & 5,0017 \end{pmatrix}$	3,5073
$n = 27$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$	3,5000

Tabela 5: Outra tentativa inicial para construção da matriz densidade de ordem zero

Chute 3 $\rightarrow C_1^1 = \frac{3}{\sqrt{10}}, C_2^1 = \frac{1}{\sqrt{10}}$				
Iteração	Matriz D	Matriz F	Matriz ε	E_{RHF} (u.a.)
$n = 0$	$\begin{pmatrix} 1,8000 & 0,6000 \\ 0,6000 & 0,2000 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4500 & 0,6000 \\ 0,6000 & 5,0500 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,3182 & 0 \\ 0 & 5,1818 \end{pmatrix}$	4,3700
$n = 1$	$\begin{pmatrix} 1,9079 & -0,4190 \\ -0,4190 & 0,0920 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4769 & -0,4190 \\ -0,4190 & 5,0230 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4098 & 0 \\ 0 & 5,0902 \end{pmatrix}$	3,9078
$n = 15$	$\begin{pmatrix} 1,9999 & 0,0012 \\ 0,0012 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4999 & -0,0151 \\ -0,0151 & 5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,4999 & 0 \\ 0 & 5,001 \end{pmatrix}$	3,5008
$n = 25$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2,5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$	3,5000

Tabela 6 : Mais uma tentativa inicial para construção da matriz densidade de ordem zero

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

Podemos observar que praticamente todos procedimentos do método autoconsistente para as bases do poço quadrado infinito unidimensional poderia ser resolvido de forma analítica. Contudo, seria muito trabalhoso ter que realizar 19 iterações para obter os níveis de energia minimizados. A ideia é que o método seja abordado de forma qualitativa, apresentado apenas as principais equações envolvidas nas etapas do ciclo-autoconsistente, no final da graduação, quando os alunos já dominarem o básico de programação computacional, já tenham visto o hamiltoniano do poço quadrado infinito e também o potencial delta de Dirac para que sejam capazes de desenvolverem um programa simples e manipulem as integrais que surgirem. Até porque a transposição que estamos propondo somente terá efeito caso haja esse domínio por parte dos alunos. O programa pode ser desenvolvido em qualquer linguagem desde que funcione e reproduza os passos do método Nautoconsistente que apresentamos. As integrais que surgem, devido ao uso da base do PQIU e do potencial de Dirac, são integrais simples envolvendo senos e cossenos. Além disso, os autovalores e autovetores envolvem uma matriz 2×2 facilitando ainda mais a implementação computacional do método tornando possível a sua abordagem na graduação de Física (Licenciatura). A introdução desse da aplicação do método HFR e de outros conhecimentos mais avançados nos programas de formação (graduação) a partir de um processo de transformação baseado na Teoria da Transposição Didática é um exemplo da modernização do saber Astolfi (1997)apud ALVES FILHO, 2000a, pg.182). Negar essa introdução é estagnar o conhecimento, torná-lo estável, o contrário de dinâmico, é pôr um véu sobre os olhos da maioria frente a todo desenvolvimento e crescimento das produções científicas, ou seja, do saber sábio.

REFERÊNCIAS

AGNALDO A.; KÁTIA M. HONÓRIO, KAREN C. WEBER, PAULA HOMEM-DE-MELLO; ALBERTO B. F da SILVA. **O ENSINO DE QUÍMICA E O COMPUTADOR NA PERSPECTIVA DE PROJETOS**. São Carlos-SP: Quim. Nova, 2004.

AIKENHEAD, **GLEN S. What is STS science teaching?** In: SOLOMO, J.; AIKENHEAD, GLEN S. **STS Education: International perspectives ou reform**. New York: Teachers College Press, 1994, 2006.

ANDREU, F. J. **El uso de textos originales de los científicos y sus dificultades en el caso de la enseñanza de la mecánica cuántica**, in: Didáctica de las Ciencias Experimentales y Sociales, n.º 10, 1996. p. 93-100.

ALCÁCER, Luís. **Introdução à Química Quântica Computacional: Teoria Das Orbitais**. Lisboa: IST Press, 2007. p. 191-260.

ALVES FILHO, J. P.; PIETROCOLA, Maurício.; PINHEIRO, T. F.; A Eletrostática como exemplo de Transposição Didática. In:____. (Orgs.). **Ensino de Física Conteúdo, Metodologia e Epistemologia uma Concepção Integradora**. Santa Catarina: Editora da UFSC, 2001. P. 78-98.

BERNAL, M. M. **Estudo do Objeto proporção: elementos de sua organização matemática como objeto a ensinar e como objeto ensinado**. 2004 (Dissertação de Mestrado). UFSC. Florianópolis, p. 18-22.

CHEVALLARD, Y.; JOSHUA, M-A. Un exemple d'analyse de la transposition didactique - La notion de distance. **Recherches en Didactique des Mathematiques**. V.3, n.2, 157-239, 1982.

CHEVALLARD, Y. **La Transposition Didactique- du savoir savant au savoir enseigné**. Grenoble: La Pensee Sauvage Éditions, 1991.

CORTELAZZO, Iolanda. B. C; **Colaboração, Trabalho em equipe e as Tecnologias de Comunicação: Relações de Proximidade em Cursos de Pós-Graduação**. Tese de Doutorado - Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo, 2000.

CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. **Método LCAO**. 1998. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

EISBERG, Robert.; RESNICK, Robert. **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, Ênio Costa da Silveira e Marta Feijó Barroso. 2. Ed. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

FRIOLANI, L. C. O Pensamento Estocástico nos Livros Didáticos do Ensino Fundamental. 2007. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade de São Paulo: São Paulo.

LEVINE, I. N. **Phisycal Chemistry**: New Jersey: Pearson Education, 2009.

LIBÂNEO, Carlos José. **Adeus Professor, Adeus Professora? Novas exigências educacionais e profissão docente**. São Paulo: Cortez, 1999.

LOPES, C. A. S. **O Ensino de Probabilidade e Estatística da Escola Básica nas Dimensões do Currículo e da Prática Pedagógica**, 2005. Disponível em; HTTP://www.iberomat.uji.es/carpeta/posters/148_celi_espandi_lopes.doc .

LÖWDIN, P._O. (1955). **Quantum Theory of Many-Particle Sitems**: Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects. Physical Review, 1997.

PAIS, Luis Carlos. **Didática da matemática: uma análise da influência francesa**. 2.ed. Belo Horizonte: Autêntica, 2002.

PINHO ALVES, J. **Regras da Transposição Didática aplicada ao Laboratório Didático**. Santa Catarina, Caderno Catarinense de Ensino de Física, v.17.n.2, p.174-188, 2000.

PIZA, Antonio F.R de Toledo. **Schrödinger & Heisenberg**. São Paulo: Odysseus Editora, 2007.p.12-44.

RANGEL, Fernando Cesário. **UMA ABORDAGEM SOBRE OS ÍNDICES DE LIGAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NO ESTUDO DAS LIGAÇÕES DIHIDROGÊNIO**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

SENA, Hildegar João de. **A transposição didática do conceito de área em livros didáticos do ensino fundamental**: período de 1923 a 2002. 2007. Dissertação (Mestrado em Educação). Tubarão: UNISUL, 2007.

SZABO, A.; Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry – Introdução to Advanced Electronic Structure Theory**. Mineola, New York: Dover Publications, Inc, 1996.

TEIXEIRA, Carlos Alberto. **O Globo Tecnologia. Nanomateriais podem causar danos à saúde e ao meio ambiente**. 19/02/2014 Disponível em: http://oglobo.globo.com/tecnologia/mat/2008/12/01/nanomateriais_podem_causar_danos_saude_ao_meio_ambiente-586781977.asp> Acesso em: março de 2009.

TIPLER, Paul A.; LIEWELLYN, Ralph A. **Física Moderna**. Tradução e revisão técnica Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

APÊNDICE 1

Programa escrito em linguagem Octave, utilizado para construir as Tabelas 3 e 4 do texto. Os comentários do programa estão em vermelho/itálico

% IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO HARTREE FOCK RESTRITO

%-----DEFINIÇÕES-----

% C(1) E C(2) = COEFICIENTES QUE COMPORÃO A MATRIZ DENSIDADE

% D = MATRIZ DOS COEFICIENTES

% D = MATRIZ DENSIDADE

% H = HAMILTONIANO DE CAROÇO (ENVOLVENDO UM ELÉTRON)

% Gpq = PARTE DO HAMILTONIANO ENVOLVENDO DOIS ELÉTRONS

% F = MATRIZ DE FOCK (F=H+G)

% EANT = ENERGIA CALCULADA NO CICLO AUTOCONSISTENTE ANTERIOR

% E = ENERGIA CALCULADA NO CICLO AUTOCONSISTENTE ATUAL

% Vijkl = INTEGRAIS DE COULOMB E TROCA (TABELA 2 DO TEXTO)

% CICLO = NÚMERO DE CICLOS REALIZADOS DURANTE O PROCESSO

%-----PROGRAMA-----

% AQUI REALIZAMOS O PRIMEIRO CHUTE DOS COEFICIENTE DA MATRIZ DENSIDADE (D)

C=input('dê [C(1),C(2)]\n')

D=2.(C*C') % CONSTRUÇÃO DA MATRIZ (D)*

% VALORES DAS INTEGRAIS DE COULOMB E TROCA (DISPOSTOS NA TABELA 2 DO TEXTO)

V1111=V2222=3/2;

V1112=V1121=V1211=V2111=0;

V1122=V2211=1;

V1222=V2122=V2212=V2221=0;

V1212=V1221=V2112=V2121=1;

H=[1,0;0 4]; *% MATRIZ REFERENTE AOS ELEMENTOS DO HAMILTONIANO DE CAROÇO (UM ELÉTRON) CONFORME A TABELA 1 NO TEXTO*

E=1 *% AQUI CONSIDERAMOS A ENERGIA TOTAL DO SISTEMA (E) INICIAL DADO PELA EQUAÇÃO 10 CONSIDERANDO INICIALMENTE A MATRIZ DE FOCK COMO SENDO NULA (F = 0)*

CICLO=0

do

EANT=E

D1=[D(1,1),D(1,2)]; *% PRIMEIRA LINHA DA MATRIZ DENSIDADE*

D2=[D(2,1),D(2,2)]; *% SEGUNDA LINHA DA MATRIZ DENSIDADE*

% DESENVOLVIMENTO DA MATRIZ DE ELEMENTOS Gpq

V1=[V1111-0.5*V1111;V1121-0.5*V1121]; *% PARA SIMPLIFICAR OS CÁLCULOS E A LEITURA DO PROGRAMA SEPARAMOS A EXPRESSÃO DA MATRIZ (G) EM DUAS PARCELAS V1 E V2 PARA G11, V3 E V4 PARA G12 E ASSIM POR DIANTE.*

V2=[V1121-0.5*V1211;V1122-0.5*V1221]

G11=D1*V1+D2*V2;

V3=[V1211-0.5*V1121;V1221-0.5*V1122];

V4=[V1212-0.5*V1212;V1222-0.5*V1222];

G12=D1*V3+D2*V4;

V5=[V2111-0.5*V2111;V2121-0.5*V2121];

V6=[V2112-0.5*V2211;V2122-0.5*V2221];

G21=D1*V5+D2*V6;

V7=[V2211-0.5*V2112;V2212-0.5*V2122];

V8=[V2221-0.5*V2212;V2222-0.5*V2222];

G22=D1*V7+D2*V8;

Gpq=[G11 G12;G21 G22] *% AQUI CONSTRUÍMOS A MATRIZ G PRÓPRIAMENTE DITA*

$F=H+Gpq$ *%CONSTRUÇÃO DA MATRIZ DE FOCK F*

$[R \ M]=\text{eig}(F)$ *% AQUI NÓS DIAGONALIZAMOS A MATRIZ DE FOCK OBTENDO OS AUTOVALORES (M) E AUTOVETORES (R)*

$P=D*(F+H)$ *%AQUI MONTAMOS A MATRIZ P DA QUAL CALCULAREMOS A ENERGIA TOTAL DO SISTEMA, OU SEJA, O TRAÇO DA MATRIZ P DIVIDIDO PELO FATOR 0.5 CONFORME A EQUAÇÃO 10 DO TEXTO.*

$E=0.5*(P(1,1)+P(2,2))$ *% CÁLCULO DA ENERGIA E (TRAÇO DA MATRIZ P)*

$K=[R(1,1);R(2,1)]$ *% CÁLCULO DOS NOVOS AUTOVETORES*

$D=2*(K*K')$ *% AQUI REALIZAMOS A MONTAGEM DA NOVA MATRIZ DENSIDADE OBTIDA A PARTIR DO CÁLCULO DOS NOVOS AUTOVETORES (K)*

$CICLO=CICLO+1$

until $((E_{ANT}-E)<0.0001)$ *% O CRITÉRIO DE PARADA CONSISTE EM VER SE A DIFERENÇA ENTRE A ENERGIA CALCULADA NESTE CICLO (E) E A ENERGIA CALCULADA NO CICLO ANTERIOR (EANT) É MENOR QUE 0.0001.*