

Múltiplas Soluções Hartree-Fock de Sistemas Formados por Átomos da Primeira Linha da Tabela Periódica

Micael D. de Andrade*¹, Antonio Moreira de C. Sobrinho*² e Luiz A. C. Malbouisson*³

* Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil

Sinopse. Este trabalho é parte de um estudo geral sobre a não-linearidade da equação Hartree-Fock. Exibe-se aqui a diversidade de soluções Hartree-Fock possíveis para alguns sistemas moleculares formados por átomos da primeira linha da tabela periódica.

A não-linearidade da equação *Hartree-Fock* (HF) implica, em princípio, que esta tem múltiplas soluções e, conseqüentemente, o funcional HF tem múltiplos extremos [1]. O número de soluções HF é um problema em aberto. O procedimento usual para resolver a equação HF é o método do *Campo Auto Consistente* (SCF) [2] e suas extensões [3]. Um outro método usado para resolver as equações HF é o *Método Algébrico* (MA) [1c, d]. No MA, no caso real, a equação HF-Roothaan (Pople-Nesbet) é reescrita como um sistema de m^2 ($2m^2$) equações algébricas para o problema restrito (não-restrito), nas m^2 ($2m^2$) variáveis, os coeficientes LCAO. O MA não usa regras de ocupação orbital. Para qualquer problema HF é possível, em princípio, obter várias soluções HF, e cada um destes extremos gera o mesmo espaço de *Interação de Configurações* (CI). Nesta etapa, o propósito deste trabalho é apresentar múltiplas soluções HF, obtidas usando uma combinação dos procedimentos SCF e MA, para os sistemas H_2 , LiH, BH, CH^+ , Li_2 , OH^- , FH, CO, N_2 , BeH_2 , CH_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , HCHO, CH, NH, NH_2 , OH e O_2 usando as bases STO-6G, CFG-6G [4], DZ, TZ e DZp. Para os sistemas Be e LiH foram usadas também novas bases DZ [5d]. Alguns dos resultados já obtidos são mostrados na Tabela 1, na qual são indicados o número de extremos HF encontrados junto com as suas mais baixa e mais alta energias (dadas em unidades atômicas).

Estes extremos HF podem ser usados em um método *CI Multi-Referência HF* (MRHFCI) para determinar energia e propriedades [5].

Tabela 1.

Sistema	Total	Menor	Maior
Be (DZ)	3	-14,5709067	-3,5169270
Be (DZ new)	3	-14,5712515	-3,4714365
Be (DZp)	4	-14,5716929	-3,5997356
Be (TZ)	5	-14,5725260	10,6143276
LiH (DZ new)	18	-7,9806690	3,0978862
BH (DZ)	31	-25,1133953	-3,9164023
BH (TZ)	67	-25,1196522	25,3167013
OH^- (DZ)	55	-75,3509136	-11,3679877
FH (DZ)	59	-100,0218959	-18,4965273
FH (TZ)	277	-100,0366059	103,9896598

Referências

- [1] (a) W. H. Adams. *Phys. Rev.*, 127, 1650 (1962); (b) R. E. Stanton. *J. Chem. Phys.*, 48, 258 (1968); (c) L. A. C. Malbouisson, J. D. M. Vianna. *J. Chim. Phys.*, 87, 2017 (1990); (d) R. M. Teixeira Filho, L. A. C. Malbouisson and J. D. M. Vianna. *J. Chim. Phys.*, 90, 1999 (1993).
- [2] (a) C. C. Roothaan. *J. Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951); (b) J. A. Pople, R. K. Nesbet. *J. Chem. Phys.*, 22, 571 (1954).
- [3] (a) P. Pulay. *Chem. Phys. Lett.*, 73, 393 (1980); (b) P. Pulay. *J. Comput. Chem.*, 3, 556 (1982); (c) K. N. Kudin, G. E. Scuseria, E. Cancès. *J. Chem. Phys.*, 116, 8255 (2002).
- [4] M. D. de Andrade, M. A. C. Nascimento, K. C. Mundim, A. M. C. Sobrinho and L. A. C. Malbouisson. *Int. J. of Quantum Chem.*, 108, 2486 (2008).
- [5] (a) L. A. C. Malbouisson, M. G. R. Martins and N. Makiuchi, *Int. J. Quantum Chem.*, 106, 2772 (2006); (b) A. M. C. Sobrinho, M. A. C. Nascimento, M. D. de Andrade and L. A. C. Malbouisson. *Int. J. of Quantum Chem.*, 108, 2595 (2008); (c) L. A. C. Malbouisson, M. D. de Andrade and A. M. de C. Sobrinho. *Int. J. of Quantum Chem.*, 112, 3409 (2012); (d) A. M. de C. Sobrinho, M. D. de Andrade, M. A. C. Nascimento, L. A. C. Malbouisson. *J. Mol. Model.*, 20, 2382 (2014).

¹ E-mail: micael@ufba.br ; micaelfis@gmail.com

² E-mail: moreira@ufba.br ; amcs122011@gmail.com

³ E-mail: lmalboui@ufba.br ; lmalboui@gmail.com