

Otimização de funções de base usando o Teorema de Hellman-Feynman

P. Gabriel César¹

¹Universidade Estadual de Campinas

*email: g212083@dac.unicamp.br

O teorema de Hellmann-Feynman¹ é uma consequência fundamental em mecânica quântica e relaciona a mudança no valor da energia com a mudança no Hamiltoniano. O teorema estabelece que se um sistema é caracterizado pelo Hamiltoniano H , e dependente do parâmetro λ , então:

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{dE}{d\lambda}$$

Desse modo, tendo-se que a função de onda, e por conseguinte E , são dependentes do conjunto de função de base empregado para a representação da referida função de onda, pode-se, à princípio, utilizar o Teorema de Hellmann-Feynman para a otimização da função de base sem que se faça necessário analisar ou tomar derivadas da função de onda em si.

Nesse trabalho, a função de base aug-cc-pvDz foi otimizada utilizando o referido teorema empregando como função alvo o vetor campo elétrico ao redor dos átomos constituintes de **88 moléculas** contendo os elementos **H, C, e O**. O valor da entalpia de formação calculada utilizando ambas as bases originais e a otimizada foi usado como referência para a eficácia do método.

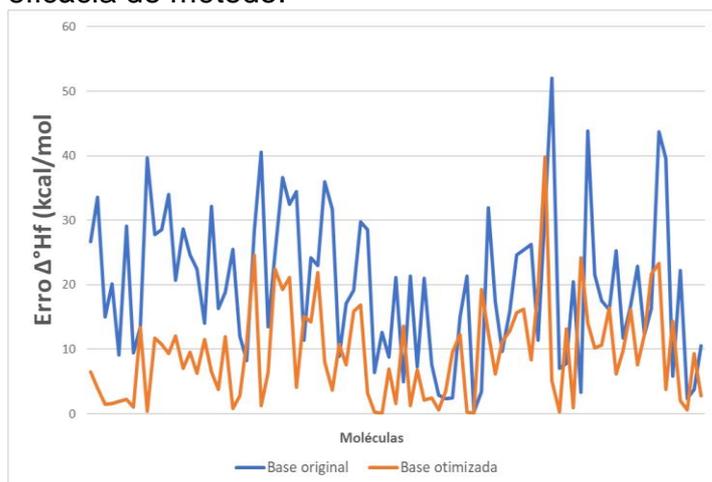


Figura 2 – Comparação entre o erro obtido no cálculo de entalpia de formação utilizando a base aug-cc-pvDz original e a base otimizada.

C	0	
S	9	1.0
...		
P	4	1.4417
	9.439000D+00	3.810900D-02
	2.002000D+00	2.094800D-01
	5.456000D-01	5.085570D-01
	1.517000D-01	4.688420D-01
P	1	1.1578
	1.517000D-01	1.000000D+00
P	1	0.6700
	0.0404100	1.0000000
D	1	0.8920
	5.500000D-01	1.0000000
D	1	0.9066
	0.1510000	1.0000000

Figura 1 – parâmetros otimizados na função de base em negrito para o átomo de C.

Erro médio absoluto da base original: **19,62 kcal/mol**

Erro médio absoluto da base otimizada: **9,23 kcal/mol**

References

1. Feynman, R. P. Forces in Molecules. *Physical Review* **56**, 340 (1939).