

Álgebra de Grassmann e a Teoria Quântica

(Grassmann Algebra and the Quantum Theory)

Kleber C. Mundim e Maria Suely Pedrosa Mundim

Instituto de Física - UFBA Rua Caetano Moura, 123

40.210 - Salvador (Ba) - Brasil

Department of Physics and Astronomy - Northwestern University

Evanston, IL 60208-3112 USA

Trabalho recebido em 22 de fevereiro de 1996

Apresenta-se uma formulação alternativa da teoria quântica dos orbitais moleculares em termos da álgebra Grassmann. Mostra-se que esta formulação permite tratar de forma elegante e sintética a teoria dos orbitais moleculares, a aproximação de interação de configurações (CI), assim como, generalizar alguns conceitos em química quântica atribuindo-lhes propriedades geométricas.

Abstract

Is given an alternative formulation to the quantum theory of molecular orbital in terms of Grassmann algebra. It is shown that this formulation is enable to describe in an elegant and synthetic way the molecular orbital theory, the approximation of configuration of interaction (CI), as well as to generalize some important concepts in quantum chemistry assign it geometrical properties.

I. Introdução

A competição entre proponentes de uma ou outra teoria científica tem sido apresentada como uma batalha de egos, cujos participantes falam a seu modo como a natureza deve se comportar. Cabe a cada indivíduo usar as diferentes abordagens nas aplicações onde ele acredite que tenham maior sucesso. Essa diversidade de teorias possibilita observar propriedades químicas ou físicas através de prismas diferentes, permitindo a generalização de conceitos conhecidos ou mesmo a introdução de outros novos.

Um exemplo disso pode ser visto na geometrização e/ou algebrização de teorias em Física e Química, o que tem levado diferentes grupos de pesquisadores trabalhar em tal tema nestes últimos anos. A busca dessas abordagens é motivada pela fácil visualização geométrica das propriedades do sistema físico em estudo, bem como, elaborar formulações matemáticas mais gerais.

Este processo não tem afetado apenas a matemática, mas também diferentes campos da física e química onde a geometria envolvida não é apenas a do espaço físico

real, mas também a dos espaços das variáveis abstratas utilizadas no eletromagnetismo, na termodinâmica, na mecânica clássica, na dinâmica dos fluidos, na teoria das partículas elementares e na química quântica.

Com base nestas premissas será proposto neste trabalho uma formulação matemática alternativa para mecânica quântica bem como aplicá-la em conceitos básicos da química quântica cuja motivação passamos a discutir a seguir.

Sabe-se da mecânica quântica que a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente para sistemas com mais de uma partícula, o que torna necessário introduzir aproximações. Uma das usuais, consiste na construção da função de onda total Ψ a partir de orbitais moleculares (OM). Cada orbital molecular ϕ_i é então uma função a uma única partícula dependendo unicamente das coordenadas espaciais e de spin de cada elétron. Esta função é denominada orbital de spin e a forma mais simples de construí-la é a partir do produto entre os OM. Contudo, este produto (denominado produto de Hartree) não satisfaz o requerimento

de antissimetria com respeito à troca de dois elétrons (princípio de Pauli).

A solução proposta para resolver tal problema foi descrever a antissimetria por meio de um determinante, denominado determinante de Slater. Neste caso $\Psi(x_m, x_n) = -\Psi(x_n, x_m)$ e como consequência imediata temos que $\Psi(x_n, x_n) = 0$, ou seja o princípio da exclusão de Pauli é obedecido, pois o determinante se anula quando duas de suas colunas (ou linhas) são idênticas.

Em 1844, Grassmann desenvolveu uma álgebra de variáveis anticomutantes cuja estrutura tornou-se hoje uma ferramenta matemática importante no estudo de sistemas com propriedades antissimétricas. As aplicações f , nesta álgebra, são do tipo r -lineares alternadas construídas num espaço multilinear alternado. Isto quer dizer que qualquer $f(\xi_1, \dots, \xi_N)$ é antissimétrica em relação à permutação de dois elementos geradores ξ_m, ξ_n desta álgebra. Assim $(\xi_m, \xi_n) = -f(\xi_n, \xi_m)$ e toda f será nula sempre que houver dois geradores iguais na sequência (ξ_1, \dots, ξ_N) , isto é, $f(\xi_m, \xi_m) = 0$.

Como pode ser notado nos dois últimos parágrafos, a estrutura da álgebra de Grassmann tem propriedades análogas às obedecidas pela função de onda Ψ , o que sugere colocar a seguinte questão:

Existe alguma conexão entre as duas estruturas matemáticas? Ou seja, qual será a relação entre a função de onda a muitas partículas $\Psi(x_m, x_n)$ e a função de Grassmann $f(\xi_m, \xi_n)$?

A resposta a esta questão é o principal objeto de estudo neste trabalho: apresentar uma formulação alternativa geral para a química quântica em termos da álgebra de Grassmann.

Mostra-se que esta formulação permite tratar de forma elegante e sintética a aproximação de interação de configurações (CI), assim como, generalizar conceitos em química quântica atribuindo-lhes propriedades geométricas. Por exemplo, a matriz densidade de ordem N em sistemas de muitos corpos, pode ser entendida como um hipervolume no espaço \mathfrak{R}^N , ao ser definida por um produto interno de $3N$ variáveis de Grassmann.

Em resumo, introduz-se no presente trabalho um formalismo algébrico alternativo, capaz de interpretar conceitos da teoria dos orbitais moleculares, em função de algumas propriedades da álgebra das variáveis anticomutantes.

Na seção 1, será apresentado um resumo sobre álgebra de Grassmann limitando-se à discussão das principais propriedades e definições pertinentes ao desenvolvimento do trabalho. No decorrer da seção serão dados exemplos de realizações da álgebra para facilitar a compreensão dos conceitos mais abstratos. Será apresentada também uma breve revisão histórica sobre a evolução da teoria.

Na seção 2, será introduzido uma formulação algébrica alternativa que faz a conexão entre a teoria dos orbitais moleculares e a álgebra de Grassmann. Neste caso a antissimetria, via determinantes de Slater, torna-se um caso particular da formulação proposta. Será feito uma breve discussão sobre a interpretação dos conceitos básicos na teoria de orbitais moleculares.

Na seção 3, em particular, serão abordadas outras aplicações importantes em química quântica e serão generalizados os conceitos de valência atômica, índices ligação e energia para grupos de átomos.

II. Álgebra de Grassmann

Durante a realização desse trabalho baseado na álgebra de Grassmann verificou-se que os livros textos, notas de aulas, teses e artigos (aproximadamente 500 referências consultadas) onde a teoria de Grassmann era usada, não citavam os seus trabalhos mais importantes. Para resgatar um pouco de sua história será apresentado a seguir um resumo de sua bibliografia incluindo referências básicas.

Hermann Günther Grassmann [1], filho de professores, nasceu em 15 de abril de 1809 na cidade de Stettin (agora Szczecin, na Polônia) e faleceu em 26 de setembro de 1877 na mesma cidade. Iniciou seus estudos com a mãe, vindo posteriormente a ser aluno do ginásio em Stettin. Em seguida, foi a Berlim estudar teologia. Retornou à sua cidade natal em 1830 onde iniciou seus estudos em matemática e física. Em 1832, começou os seus trabalhos em geometria aplicando-a a mecânica analítica de Lagrange. Na mecânica celeste desenvolveu uma teoria diferente da apresentada por Laplace.

O primeiro volume do principal trabalho de Grassmann foi apresentado em 1843, na forma manuscrita, com o nome de *Die Lineale Ausdehnungslehre* que em português poderia ser traduzido por *A Teoria das Extensões Lineares*. Em geral as suas idéias não foram bem entendidas, mesmo por matemáticos de renome como Möbius. Baseado no conceito de conectividade, Grassmann aplicou a *Ausdehnungslehre* na descrição de uma nova teoria para o eletromagnetismo.

O trabalho de Grassmann só veio receber um reconhecimento da comunidade científica após ter submetido um artigo, sob sugestão de Möbius em 1846, a Furstlich Jablonowsky'che Gesellschaft der Wissenschaften em Leipzig. Em maio de 1847, Grassmann escreveu ao ministro da educação da Prússia candidatando-se a uma vaga de professor na Universidade. O ministro pediu a opinião do matemático E. Kummer, o qual fez severas críticas aos trabalhos de Grassmann, levando assim à rejeição de sua candidatura.

Em 2 de dezembro 1871 tornou-se membro da Academia de Ciências de Göttingen, o que o encorajou a publicar pequenos artigos durante os últimos anos de sua vida. Em 1877, ele iniciou uma nova edição de seu livro *Ausdehnungslehre*, a qual foi publicada após a sua morte em 1877. Somente no final de sua vida seus trabalhos tiveram o real reconhecimento de vários matemáticos importantes da época, tais como: A. Clebsch, J. Püker, A. Möbius, R. Mehmke, A. Lotze, F. Caspary. Entretanto, foi J. Gibbs o que mais propagou as idéias de Grassmann ao estudar o problema dos quatérnions. Gibbs publicou vários artigos na revista *Nature*, no período de 1891 a 1895, mostrando a correlação entre os quatérnions de Hamilton e a *Ausdehnungslehre* de Grassmann.

Grassmann participou também de grupos evangélicos, escreveu livros de matemática básica para o ginásio e glossários bíblicos. Participou diretamente na revolução de 1848, fez pesquisas em teorias envolvendo misturas de cores, como também deu importantes contribuições ao estudo da fonética. Hoje, já perto do século XXI, podemos notar claramente quanto as suas idéias se expandiram nas mais diversas áreas da física, matemática e química. Numa rápida pesquisa na literatura podemos verificar aplicações de sua teoria em áreas tais como: teoria das partículas elementares, termo-

dinâmica, mecânica estatística, teoria eletromagnética, mecânica pseudo-clássica, estudo das formas diferenciais, álgebra exterior, geometria diferencial e outras mais.

A *Ausdehnungslehre* foi apresentada em duas versões, a de 1844 e a de 1862, com a seguinte história de impressão:

1844 : *Die Ausdehnungslehre*, Editor Otto Wigand, Leipzig, (1844) [2].

1862 : Uma versão reescrita da obra acima foi publicada também em Leipzig pelo mesmo editor.

1878 : Uma edição análoga à de 1844 apenas com algumas notas de rodapé e apêndices. Ed. Otto Wigand, Leipzig.

1894 : A mesma edição de 1878 acrescido do artigo de Grassmann "Die Geometrische Analyse", editado por Friedrich Engel.

1896 : Uma nova versão da edição de 1862, publicada em Leipzig, como um volume de uma coletânea de seus artigos.

1969 : A mais nova edição publicada em New York, onde foram feitas pequenas correções na edição de 1894. Ed. Chelsea Publishing Company, Bronx, New York.

II.1 Propriedades Básicas da Álgebra

Nesta seção, apresenta-se algumas propriedades de um espaço multilinear alternado [3, 4, 5] para tornar clara a formulação desenvolvida nos próximos capítulos.

Sejam E_1, E_2, \dots, E_r, U espaços vetoriais e f uma aplicação de $E_1 \times E_2 \times \dots \times E_r$ em U ;

$$f : E_1 \times E_2 \times \dots \times E_r \longrightarrow U \quad (1)$$

Se a aplicação f for linearmente separável em cada uma das variáveis ξ_k , isto é,

$$f(\xi_1, \dots, \xi_k + \eta, \dots, \xi_r) = f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) + f(\xi_1, \dots, \eta, \dots, \xi_r) \quad (2)$$

ou em particular,

$$f(\xi_1, \dots, a\xi_k, \dots, \xi_r) = af(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r), \quad (3)$$

onde $\xi_1 \in E_1, \dots, \xi_k \in E_k, \dots, \xi_r \in E_r$ e $a \in \mathfrak{R}$

então f é dita ser r -linear. \mathfrak{R} é o conjunto de todos os números reais.

Dentro do conjunto de todas as aplicações acima, toma-se o subconjunto das f que satisfazem a relação

$$f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = 0 \tag{4}$$

sempre que a sequência $(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r)$ tiver pelo menos uma repetição, ou seja

$$f(\xi_1, \dots, \xi_{j-1}, \xi, \xi_{j+1}, \dots, \xi_{k-1}, \xi, \xi_{k+1}, \dots, \xi_r) = 0 \tag{5}$$

onde $\xi_1, \dots, \xi_r, \xi \in E$. Este subconjunto é comumente denotado $G_r(E, U)$. A fim de que $f \in G_r(E, U)$ seja alternada, é necessário e suficiente que f seja antissimétrica na troca de dois elementos geradores da álgebra, isto é,

$$f(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = -f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_j, \dots, \xi_r) \tag{6}$$

A prova deste resultado é obtida de uma forma simples escrevendo a função f como a seguir

$$f(\xi_1, \dots, \alpha, \dots, \beta, \dots, \xi_r) \equiv f(\alpha, \beta). \tag{7}$$

Como f é alternada, ela deve ser nula no caso de existirem dois elementos iguais no seu argumento, então temos que

$$f(\alpha + \beta, \alpha + \beta) = 0. \tag{8}$$

Usando a propriedade de r-linearidade da aplicação f (veja a equação 2), ela pode ser escrita como uma soma de aplicações como a seguir,

$$\begin{aligned} f(\alpha + \beta, \alpha + \beta) &= f(\alpha, \alpha) + f(\alpha, \beta) + f(\beta, \alpha) + f(\beta, \beta) \\ &= f(\alpha, \beta) + f(\beta, \alpha) = 0 \end{aligned} \tag{9}$$

de onde tira-se que f é antissimétrica, isto é $f(\alpha, \beta) = -f(\beta, \alpha)$ pois $f(\alpha, \alpha) = f(\beta, \beta) = 0$ por definição de uma aplicação r-linear alternada.

Para tornar claro o significado de uma aplicação multilinear alternada, será dado abaixo uma possível realização da álgebra.

A aplicação bilinear $f : \mathfrak{R}^3 \times \mathfrak{R}^3 \longrightarrow \mathfrak{R}^3$ definida por $f(\alpha, \beta) = \vec{\alpha} \times \vec{\beta}$ (produto vetorial) é bilinear alternada, como será mostrado a seguir.

Se e_1, e_2 e e_3 é uma base canônica em \mathfrak{R}^3 , tem-se que $e_m \times e_n = (\delta_{mn} - 1)e_n \times e_m = e_k$, para k, m e $n = 1, 2, 3$ e $k \neq m$ e n (tomados numa ordem cíclica). Para $\vec{\alpha} = (a_1, a_2, a_3)$ e $\vec{\beta} = (b_1, b_2, b_3)$ arbitrários, tem-se

$$f(\alpha, \beta) = \vec{\alpha} \times \vec{\beta}$$

$$= (a_1e_1 + a_2e_2 + a_3e_3) \times (b_1e_1 + b_2e_2 + b_3e_3)$$

$$= (a_2b_3 - a_3b_2)e_1 + (a_3b_1 - a_1b_3)e_2 + (a_1b_2 - a_2b_1)e_3$$

$$= (a_2b_3 - a_3b_2, a_3b_1 - a_1b_3, a_1b_2 - a_2b_1) \tag{10}$$

onde pode-se notar que $f(\alpha, \alpha)$ é nula para qualquer $a, b \in \mathfrak{R}$; isto significa que f é alternada ou $\vec{\alpha} \times \vec{\beta} = -\vec{\beta} \times \vec{\alpha}$.

Nota-se facilmente que uma aplicação multilinear alternada satisfaz condições análogas às propriedades verificadas por determinantes, como será mostrado na proposição abaixo.

Proposição:

Seja $f : E \times \dots \times E \longrightarrow U$ uma aplicação r-linear alternada. Dada uma base ordenada $(\gamma_1, \dots, \gamma_m) \in E$, para cada subconjunto $J = \{j_1 < j_2 < \dots < j_r\} \subset I_m = \{1, 2, \dots, m\}$, seja

$$f(\gamma_{j_1}, \dots, \gamma_{j_k}, \dots, \gamma_{j_r}) = u_J \in U \tag{11}$$

e se $\xi_1 = \sum A_1^k \gamma_k, \dots, \xi_r = \sum A_r^k \gamma_k$ são geradores de E , então tem-se que

$$f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = \sum_J \det(A^J) u_J \tag{12}$$

onde A^J é uma submatriz da matriz $r \times m$ dos coeficientes dos geradores ξ_k . O número máximo de elementos u_J diferentes é obtido combinando r geradores de um espaço m-dimensional pela relação

$$\binom{m}{r} = \frac{m!}{r!(m-r)!} \tag{13}$$

Assim, dada uma aplicação r-linear alternada $f : E \times \dots \times E$ com $Dim(E) = m$ tem-se, pelos resultados acima, que para cada elemento a imagem de $f : E \times \dots \times E$ é uma combinação de elementos $u_J \in U$ cujo número não excede a $\binom{m}{r}$. Então o subespaço de U gerado por $f : E \times \dots \times E$ tem dimensão menor

ou igual a $\binom{m}{r}$ e será máxima quando os vetores u_J são linearmente independentes (LI).

No caso em que $\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r \in E$ são linearmente dependentes (LD), tem-se que $f : E, E \times \dots \times E \rightarrow U$ é r-linear alternada, pois no mínimo um deles poderá ser escrito como uma combinação linear dos outros restantes, isto é $\xi_i = \sum_k A^k \xi_k$. Assim

$$f(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_r) = f(\xi_1, \dots, \sum_k A^k \xi_k, \dots, \xi_r) = \sum_k A^k f(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_r) = 0 \tag{14}$$

Se $f : E \times E \times \dots \times E \rightarrow U$ é uma aplicação r-linear, as seguintes condições são válidas:

i) Existe uma base ordenada $\Gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_m)$ em E tal que os elementos $f_j (\gamma_{j_1}, \dots, \gamma_{j_r})$ com $1 \leq j_1 \leq \dots \leq j_r \leq m$ formam uma base de U .

ii) A condição anterior será válida para todas as bases do espaço vetorial E .

iii) A aplicação $f : E \times E \times \dots \times E$ gera U e $Dim U = \binom{m}{r}$.

f será um produto exterior em E , se pelo menos uma das condições acima é satisfeita. Denota-se este produto exterior por,

$$f(\xi_1, \dots, \xi_r) = \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_j \wedge \dots \wedge \xi_k \wedge \dots \wedge \xi_r \tag{15}$$

O espaço U é geralmente escrito como uma potência exterior r-ésima de espaços vetoriais E e será representado aqui por,

$$U = \Lambda^r E \tag{16}$$

Considerando que não foi necessário fazer qualquer restrição sobre o espaço vetorial E , pode-se definir um produto exterior em qualquer espaço vetorial. O fato de que $\binom{m}{m-1}$ sugere a existência de um produto exterior de ordem $m - 1$, $g : \mathbb{R}^m \times \dots \times \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$. Ele existe, de fato, como uma generalização do produto vetorial usual $g' : \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$. Quando $r \neq m - 1$

temos $\binom{m}{r} \neq m$, de modo que o produto exterior $\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r$ em \mathbb{R}^m deve ser procurado fora do espaço \mathbb{R}^m . De onde surge a denotação de produto exterior.

Neste sentido, pode-se definir o produto entre um r-vetor e um s-vetor sobre E . O resultado será um (r+s)-vetor sobre E , definindo a seguinte aplicação bilinear:

$$f : (\Lambda^r E) \times (\Lambda^s E) \rightarrow \Lambda^{(r+s)} E \tag{17}$$

Pode-se mostrar facilmente que se considerar a aplicação (r+s)-linear $\Lambda : E \times \dots \times E \rightarrow \Lambda^{(r+s)} E$, existe somente uma aplicação bilinear, como na equação acima, tal que

$$\begin{aligned} f(\xi_1, \xi_2) &= \xi_1 \wedge \xi_2 \\ &= f(\alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r, \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_s) \\ &= \alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r \wedge \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_s \end{aligned} \tag{18}$$

para quaisquer ξ_1 e ξ_2 satisfazendo as condições

$$\xi_1 = \alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r \quad \text{onde} \quad \xi_1 \in \Lambda^r E$$

e

$$\xi_2 = \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_s \quad \text{onde} \quad \xi_2 \in \Lambda^s E \tag{19}$$

e os α_i e β_i são elementos do espaço vetorial E .

Deve ser ressaltado que este produto só será alterado quando os números r, s forem ímpares. Os resultados acima permitem mostrar as seguintes relações:

- i) $\xi_i \wedge (\xi_j \wedge \xi_k) = (\xi_i \wedge \xi_j) \wedge \xi_k$ para quaisquer $\xi_i \in (\Lambda^r E)$, $\xi_j \in (\Lambda^s E)$,
 $\xi_k \in (\Lambda^t E)$
- ii) Se $\xi_i \in (\Lambda^r E)$ e $\xi_j \in (\Lambda^s E)$ então $\xi_i \wedge \xi_j = (-1)^{rs} \xi_j \wedge \xi_i$
- iii) $(\xi_i + \xi'_i) \wedge \xi_j = \xi_i \wedge \xi_j + \xi'_i \wedge \xi_j$, para quaisquer $\xi_i, \xi'_i \in (\Lambda^r E)$, $\xi_j \in (\Lambda^s E)$
- iv) $(a\xi_i) \wedge \xi_j = \xi_i \wedge (a\xi_j) = a\xi_i \wedge \xi_j$, para todos $a \in \mathfrak{R}$, $\xi_i \in (\Lambda^r E)$, $\xi_j \in (\Lambda^s E)$.

(20)

II.2 Álgebra de Grassmann Extendida

Nesta seção generaliza-se o conceito de produto de Grassmann e mostra-se uma possível conexão entre um produto definido na álgebra de Clifford e os geradores da álgebra de Grassman.

O caso mais geral de um produto exterior de espaços vetoriais seria considerar a soma direta desses espaços, isto é,

$$\Lambda E = R \oplus E \oplus \Lambda^2 E \oplus \dots \oplus \Lambda^n E. \quad (21)$$

Na equação (21) assumiu-se que $\dim E = n$ e $\dim \Lambda E = \sum_{k=1}^n \binom{n}{k} = 2^n$. Isto implica que cada elemento $\alpha \in \Lambda E$ pode ser escrito, de modo único, como uma soma dos elementos de todos os r-vetores $\Lambda^r E$. Este elemento α tem a seguinte forma;

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 + \dots + \alpha_n \quad (22)$$

Sendo $\alpha_r \in \Lambda^r E$, com $r = 0, 1, \dots, n$. Assumi-se aqui que $\Lambda^0 E = \mathfrak{R}$ são escalares e $\Lambda^1 E = E$ são vetores em E .

Neste caso pode-se definir o seguinte produto exterior, em ΛE , devido a aplicação bilinear $\Lambda E \times \Lambda E \rightarrow \Lambda E$:

$$\begin{aligned} \alpha \wedge \beta &= \alpha_0 \wedge \beta_0 + (\alpha_0 \wedge \beta_1 + \alpha_1 \wedge \beta_0) \\ &+ (\alpha_0 \wedge \beta_2 + \alpha_1 \wedge \beta_1 + \alpha_2 \wedge \beta_0) + \dots \end{aligned} \quad (23)$$

onde $\alpha = \sum_k \alpha_k$, $\beta = \sum_k \beta_k$ e $\alpha_k, \beta_k \in \Lambda^r E$.

Esta multiplicação, juntamente com as relações (20), tornam ΛE uma álgebra associativa com elemento unidade $1 \in \Lambda^0 E = \mathfrak{R}$ (escalar). Ela é graduada e anti-comutativa pois é definida como uma soma direta de componentes homogêneos $(\Lambda^r E) \cdot (\Lambda^s E) \subset \Lambda^{r+s} E$. Esta álgebra é denominada, comumente, álgebra de Grassmann sobre o espaço vetorial E [4].

Neste caso o produto $\alpha_0 \wedge \alpha_r$ é meramente o produto usual entre um escalar e um vetor, desde que $\alpha_0 \in \Lambda^0 E$ e $\alpha_r \in \Lambda^r E$. A partir desta definição nota-se que os produtos de Clifford [6], definidos por

$$\alpha \equiv ab \hat{=} a \bullet b + a \wedge b \quad (24)$$

são os geradores da sub-álgebra de Grassmann C ;

$$C = \Lambda^0 E \oplus \Lambda^2 E \quad (25)$$

sendo a e $b \in \Lambda^1 E$ e o produto $a \bullet b$ um escalar.

A álgebra proposta por Clifford em 1878 apareceu como uma união entre o produto exterior de Grassmann e os quatérnions de Hamilton. Veja uma discussão interessante, sobre este tema, na referência "Space-Time Álgebra" [6].

II.3 Produto Interno de r-Vetores

A definição de um produto interno generalizado em cada espaço $\Lambda^r E$ é possível desde que o espaço vetorial E seja munido de um produto interno simples entre dois vetores. Este produto é indicado aqui pelos símbolos $\langle \alpha \bullet \beta \rangle$ ou $\alpha \bullet \beta$ indiferentemente. É necessário que a forma bilinear $\alpha \bullet \beta$ seja simétrica e tenha sempre norma positiva, para quaisquer α e $\beta \in E$. Denota-se o produto interno generalizado da seguinte forma

$$h(\alpha_1, \dots, \alpha_r, \beta^1, \dots, \beta^r) \hat{=} \det(\alpha \bullet \beta) \quad (26)$$

Pode-se mostrar facilmente que h é alternado nos α e nos β separadamente, pois o determinante de uma matriz é uma função multilinear alternada das linhas e colunas dessa matriz. Isto, induz uma forma bilinear $\langle \bullet \bullet \rangle: (\Lambda^r E) \times (\Lambda^r E) \rightarrow \mathfrak{R}$ caracterizada por

$$\langle \alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r \bullet \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_r \rangle = \det(\langle \alpha \bullet \beta \rangle)$$

$$= \begin{vmatrix} \alpha_1 \bullet \beta^1 & \alpha_1 \bullet \beta^2 & \dots & \alpha_1 \bullet \beta^r \\ \alpha_2 \bullet \beta^1 & \alpha_2 \bullet \beta^2 & \dots & \alpha_2 \bullet \beta^r \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_r \bullet \beta^1 & \alpha_r \bullet \beta^2 & \dots & \alpha_r \bullet \beta^r \end{vmatrix} \quad (27)$$

para quaisquer $\alpha_1 \wedge \dots \wedge \alpha_r, \beta_1 \wedge \dots \wedge \beta_r \in E$. Esta forma é simétrica e tem norma positiva. O determinante acima é denominado Grammiano dos vetores α_i que para o caso particular, $r = 2$, pode ser representado pela desigualdade de Schwartz

$$h(\alpha, \beta)^2 \leq h(\alpha, \alpha)h(\beta, \beta) \quad (28)$$

Para uma melhor compreensão do significado geométrico desta estrutura algébrica serão discutidas a seguir duas aplicações simples deste formalismo;

a) *O produto exterior como uma área orientada.*

Seja o produto escalar de um produto de 2-vetores

$$h = (a \wedge b) \bullet (b \wedge a) = \begin{vmatrix} a \bullet a & a \bullet b \\ b \bullet a & b \bullet b \end{vmatrix} = a^2 b^2 \quad (29)$$

no caso em que a e b são ortogonais temos que $a \bullet b = b \bullet a = 0$, assim a expressão acima é exatamente o quadrado da área de uma de uma superfície definida pelos vetores a e b . Isto é

$$\text{área} = \sqrt{h} = \sqrt{a^2 b^2} = ab \quad (30)$$

b) *O produto exterior como um volume orientado.*

É importante ressaltar que o comprimento $C(\alpha)$, de um r -vetor decomponível, pode ser interpretado como o volume de um paralelepípedo em \mathfrak{R}^r . Como exemplo toma-se $r = 3$ (com os α_i ortogonais) e $V = \alpha_1 \wedge \alpha_2 \wedge \alpha_3$, assim,

$$h(V, V) = h(\alpha_1 \wedge \alpha_2 \wedge \alpha_3, \alpha_1 \wedge \alpha_2 \wedge \alpha_3)$$

$$= \begin{vmatrix} \alpha_1 \bullet \alpha^1 & \alpha_1 \bullet \alpha^2 & \alpha_1 \bullet \alpha^3 \\ \alpha_2 \bullet \alpha^1 & \alpha_2 \bullet \alpha^2 & \alpha_2 \bullet \alpha^3 \\ \alpha_3 \bullet \alpha^1 & \alpha_3 \bullet \alpha^2 & \alpha_3 \bullet \alpha^3 \end{vmatrix} \quad (31)$$

Como $\alpha_i \bullet \alpha^j = 0$, para $i \neq j$, devido à ortogonalidade de α e ainda $\alpha_i \bullet \alpha^i = a_i^2 \in \mathfrak{R}^3$, tem-se que

$$h(V, V) = \begin{vmatrix} \alpha_1 \bullet \alpha^1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 \bullet \alpha^2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \bullet \alpha^3 \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha_1 \bullet \alpha^1)(\alpha_2 \bullet \alpha^2)(\alpha_3 \bullet \alpha^3) = (a_1 a_2 a_3)^2. \quad (32)$$

Assim, o comprimento de C será

$$C(\alpha) = h^{1/2} = a_1 a_2 a_3 \quad (33)$$

que é igual ao volume de um paralelepípedo com lados a_1, a_2 e a_3 .

Geometricamente o produto de Grassmann $\xi_j \wedge \xi_k$ pode ser interpretado como área orientada, onde $\xi_k \wedge \xi_j$ teria uma orientação oposta. Gericamente pode-se dizer que o produto $\xi_1 \wedge \xi_2 \dots \wedge \xi_r$ definirá um hiper volume orientado. Numa terminologia simplificada diz-se que 0-vetor, 1-vetor, 2-vetores,... são denominados escalar, vetor, bivetor,... respectivamente.

II.4 Álgebra de Grassmann Generalizada - G_g

Normalmente a álgebra de Grassmann é utilizada para tratar sistemas com variáveis anticomutantes. Caberia aqui a seguinte pergunta: "Seria possível desenvolver uma álgebra de Grassmann para variáveis comutantes?". A resposta a esta pergunta é positiva, bastando para isso introduzir o conceito de signatura de uma álgebra, como será feito a seguir.

Considere para isto os elementos geradores ξ_k satisfazendo as seguintes relações de comutação:

$$\{\xi_j, \xi_k\}_{-g_{jk}} = \xi_j \wedge \xi_k - g_{jk} \xi_k \wedge \xi_j = 0 \quad (34)$$

ou

$$\xi_j \wedge \xi_k = g_{jk} \xi_k \wedge \xi_j \quad (35)$$

onde $g_{kk} = -$ para todo k e $g_{jk} = g_{kj} = +$ ou para $j \neq k$, é denominada de "signatura". Em particular, quando $g_{kk} = -$ para todo j, k os ξ_k são chamados de geradores ou números de Grassmann. Assim, uma

álgebra formada por esta espécie de número é chamada de álgebra de Grassmann generalizada - \mathcal{G}_g , a qual torna-se então de suma importância para a Física, pois pode-se tratar sistemas fermiônicos e bosônicos dentro de uma única estrutura algébrica. Isto quer dizer que quando todos os $g_{jk} = +$, então os geradores ξ_k correspondem aos operadores bosônicos a_k e obedecem a relação $\{\xi_j, \xi^k\}_- = \delta_j^k$; quando todos os $g_{jk} = -$, os ξ_k correspondem aos operadores fermiônicos a_k os quais obedecerão à regra de comutação anômala $\{\xi_j, \xi^k\}_+ = \delta_j^k$.

Evidentemente, uma das mais importantes propriedades dos números \mathcal{G}_g consiste na relação entre os ξ_k geradores especificados pelas diferentes assinaturas g_{jk} . Teorias desenvolvidas em diferentes assinaturas são ditas teorias sobre uma álgebra *Para-Grassmann*, como por exemplo a *Para-quantização* e a *Para-estatística*.

Neste trabalho em particular, será desenvolvido nos próximos capítulos, uma formulação alternativa para estudos de sistemas eletrônicos (fermiônicos) com base numa álgebra de Grassmann generalizada com assinatura $g_{jk} = -$.

III. Variáveis Anticomutantes: Uma Formulação Alternativa para a Mecânica Quântica

III.1 Introdução

Será apresentado nesta seção uma formulação alternativa para a descrição da antissimetria da função de onda e do princípio de Pauli. Neste caso a formulação convencional, usando determinantes de Slater, torna-se um caso particular da formulação proposta acima. Para isso, defini-se os vetores de estado partir dos geradores do espaço multilinear alternado \mathcal{G} , o qual é introduzido como uma aplicação N -linear alternada dos espaços de Hilbert $\mathcal{H} : \Lambda : \mathcal{H} \times \dots \times \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{G}$. Introduz-se também uma interpretação diferente para os operadores convencionais de criação e aniquilação a_μ^\dagger e a_μ . Mostra-se que

$$\Phi_{\nu\mu}(1,2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_\mu(1) & \phi_\nu(1) \\ \phi_\mu(2) & \phi_\nu(2) \end{vmatrix} \stackrel{equiv.}{\longleftrightarrow} a_\nu^\dagger a_\mu^\dagger |vacuo\rangle \stackrel{equiv.}{\longleftrightarrow} \xi_\nu \wedge \xi_\mu | \rangle \quad (36)$$

É necessário enfatizar que a expressão acima não é uma equação, mas meramente uma correspondência entre os três formalismos. Esta correspondência per-

os elementos ξ^μ e ξ_μ (os quais são equivalentes a a_μ e a_μ^\dagger respectivamente) podem ser vistos como o produto dos elementos geradores do espaço multilinear alternado \mathcal{G} .

Como é bem conhecido, a antissimetria da função de onda ψ e o princípio de Pauli foram formulados definindo a função ψ como uma combinação linear de determinantes de Slater [7]. O formalismo de segunda quantização [8] descreve as propriedades acima mencionadas numa forma elegante, através de operadores anticomutantes. Um outro caminho possível para descrever esta antitissimetria seria usar as propriedades de um espaço de variáveis anticomutantes \mathcal{G} .

A álgebra obedecida pelos elementos geradores de \mathcal{G} , denominada álgebra de Grassmann, foi usada por Berezin e Marinov [9, 10] para explorar uma aplicação do método de geradores funcionais na teoria de segunda quantização. Schwinger[11], Matheus e Salam [12] usaram os números anticomutantes nos estudos de sistemas fermiônicos. Desde então, devido à operacionalidade da álgebra de Grassmann para descrever sistemas de férmions e supersimetria, muitos autores têm trabalhado neste assunto[13]-[16] .

Objetivando contribuir esse sentido, será apresentado nas próximas seções uma formulação para a química quântica baseada nesta álgebra [17].

III.2 Orbital de Spin no Espaço de Hilbert-Grassmann

Nesta seção introduz-se uma formulação algébrica para a mecânica quântica em termos de uma álgebra geométrica. Com o intuito ilustrativo mostra-se a equivalência ou a correspondência desse formalismo com outros usuais tais como a função de onda de N-elétrons $\Phi(1, \dots, N)$ e o formalismo de segunda quantização $a_1 \dots a_\mu \dots a_N |vacuo\rangle$.

Esta correspondência (ou equivalência) entre as formulações e seus entes abstratos pode ser simbolizada, para o caso bi-eletrônico, por,

mite fazer uma conexão entre o produto exterior de Grassmann e o princípio de exclusão de Pauli como é mostrado a seguir.

Assume-se aqui o espaço vetorial E , mencionado na seção 1, equivalente ao espaço de Hilbert H . Assim, uma aplicação N -linear alternada no espaço H , será:

$$\Lambda : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \times \dots \times \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{G} \quad (37)$$

sendo \mathcal{G} um espaço vetorial e denominado por espaço de Hilbert-Grassmann.

Para introduzir o conceito de vetores de estado neste formalismo, toma-se um conjunto de orbitais de spin mono-eletrônico representados por $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r \in \mathcal{H} \approx E$ onde alguns deles estão ocupados e os outros vacantes.

i) *Estado de vácuo* :

O estado de vácuo é um estado abstrato e vazio, isto é não contém elétrons. Ele é meramente uma entidade matemática abstrata e importante no desenvolvimento desta formulação. No caso geral, quando todos os orbitais estão vacantes, o estado de vácuo é representado aqui por $| \rangle$

$$| \rangle = \mathbf{0} = 0_1 \wedge 0_2 \wedge \dots \wedge 0_r \quad (38)$$

0_μ é o elemento nulo pertencente a H ou a um orbital de spin com zero elétron. O estado de vácuo obedece as seguintes propriedades,

- a)- é normalizado à unidade, i.e. $\langle | \rangle = 1$
- b)- é ortogonal à qualquer outro estado.

ii) *Estado mono-eletrônico* :

É o estado no qual apenas um orbital de spin $| \mu \rangle$ está ocupado e todos os outros estão vacantes

$$| \mu \rangle = \xi_\mu(1) \quad (39)$$

iii) *Estado bi-eletrônico*:

É o estado no qual dois orbitais de spin ξ_μ, ξ_ν têm um elétron cada e os outros estão vacantes

$$| \nu\mu \rangle = \xi_\nu \wedge \xi_\mu = -\xi_\mu \wedge \xi_\nu = - | \mu\nu \rangle. \quad (40)$$

Estes casos são suficientes para se ter uma visão geral do espectro da definição de orbital de spin e estados eletrônicos no espaço de Hilbert Grassmann. Isto permite estender facilmente o conceito de vetor de estado para um sistema de N -elétrons pela relação

$$| 1, 2, \dots, N \rangle \hat{=} \xi_1 \wedge \xi_2 \wedge \dots \wedge \xi_N \quad (41)$$

Das propriedades de uma aplicação multilinear alternada (veja seção 1), pode-se mostrar facilmente que o vetor de estado acima definido satisfaz o princípio de Pauli, isto é:

$$\begin{aligned} | 1 \dots \nu \dots \mu \dots N \rangle &= \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\nu \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_N \\ &= -\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_\nu \wedge \dots \wedge \xi_N \\ &= - | 1 \dots \mu \dots \nu \dots N \rangle \end{aligned} \quad (42)$$

e

$$| 1 \dots \mu \dots \nu \dots N \rangle = \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\nu \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_N = 0 \quad (43)$$

sempre que $\xi_\nu = \xi_\mu$ para qualquer $\mu \neq \nu$ e $\xi_\nu \wedge \xi_\mu$ é um produto tensorial.

Como foi mostrado, as aplicações multilineares alternadas podem ser interpretadas como generalizações de determinantes (veja seção 1). Assim, usando uma base conveniente $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_N$, obtém-se facilmente que a aplicação N -linear alternada sobre o espaço de Hilbert H , pode ser expressa por uma soma de determinantes na nova base $\{\gamma\}$, isto é,

$$| 1 \dots N \rangle = \beta \det(\alpha^J) | J \rangle, \quad (44)$$

onde as α^J são sub-matrizes $N \times N$ da matriz (α_ν^μ) definidas pelas componentes dos vetores no espaço de Hilbert e $| J \rangle = \gamma_1 \wedge \gamma_2 \wedge \dots \wedge \gamma_N$, e $\beta \in \mathfrak{R}$.

III.3 Exemplos Ilustrativos

Como exemplos ilustrativos discuti-se a seguir duas aplicações da formulação proposta acima:

a) *Aplicação 1*

Sejam H o espaço de Hilbert, r o número de partículas (elétrons) do sistema e m a dimensão de H usada para definir o sistema molecular.

No sentido elucidativo, assume-se um subespaço de Hilbert de dimensão $m = 3$, para descrever um sistema de duas partículas ($r = 2$). Neste caso a aplicação $\Lambda : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \Lambda^2 H$ fornece três vetores $|J\rangle$ diferentes, pois

$$\binom{m}{r} = \frac{3!}{2!(3-2)!} = 3 \quad (45)$$

onde a matriz $\alpha = (\alpha_\nu^\mu)$, de dimensão 2×3 , é dada por

$$\alpha = (\alpha_\nu^\mu) = \begin{pmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 & \alpha_2^3 \end{pmatrix} \quad (46)$$

Neste caso tem-se que,

i)- a base unitária tem $m = 3$ elementos $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$ e existem dois geradores

(ξ_1, ξ_2) , isto é, $r = 2$

ii)- as sub-matrizes α^J são iguais a:

$$(\alpha^1) = \begin{pmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 \end{pmatrix}, \quad (\alpha^2) = \begin{pmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^3 \end{pmatrix} \quad e \quad (\alpha^3) = \begin{pmatrix} \alpha_1^2 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^2 & \alpha_2^3 \end{pmatrix} \quad (47)$$

iii)- os vetores $|J\rangle \in G$ são dados por

$$|J_1\rangle = \gamma_1 \wedge \gamma_2, \quad |J_2\rangle = \gamma_1 \wedge \gamma_3, \quad |J_3\rangle = \gamma_2 \wedge \gamma_3$$

$$J \rightarrow \{1, 2\}, \quad J \rightarrow \{1, 3\}, \quad J \rightarrow \{2, 3\} \quad (48)$$

assim, a função de estado $|1, 2\rangle$ é igual à soma de produtos entre os determinantes $\det(\alpha^J)$ e os vetores $|J\rangle$, como na equação (44)

$$|1, 2\rangle = \alpha^1 |J_1\rangle + \alpha^2 |J_2\rangle + \alpha^3 |J_3\rangle \quad (49)$$

$$= \alpha^1 \gamma_1 \wedge \gamma_2 + \alpha^2 \gamma_1 \wedge \gamma_3 + \alpha^3 \gamma_2 \wedge \gamma_3$$

$$= \begin{vmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 \end{vmatrix} (\gamma_1 \wedge \gamma_2) + \begin{vmatrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^3 \end{vmatrix} (\gamma_1 \wedge \gamma_3) + \begin{vmatrix} \alpha_1^2 & \alpha_1^3 \\ \alpha_2^2 & \alpha_2^3 \end{vmatrix} (\gamma_2 \wedge \gamma_3)$$

O que seria equivalente à descrição em termos de uma interação de configurações (CI), neste formalismo.

b) Aplicação 2

Como segundo exemplo (caso particular do anterior), calcula-se o vetor de estado para um sistema de dois elétrons descrito num espaço de dimensão 2.

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \xi_1 \wedge \xi_2 \quad (50)$$

onde

$$\xi_j = \sum_\nu \psi_j^\nu \gamma_\nu \quad (51)$$

então,

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_\nu \psi_1^\nu \gamma_\nu \wedge \sum_\mu \psi_2^\mu \gamma_\mu \quad (52)$$

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^1\gamma_1 + \psi_1^2\gamma_2) \wedge (\psi_2^1\gamma_1 + \psi_2^2\gamma_2)$$

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^1\psi_2^1\gamma_1 \wedge \gamma_1 + \psi_1^1\psi_2^2\gamma_1 \wedge \gamma_2 + \psi_1^2\psi_2^1\gamma_2 \wedge \gamma_1 + \psi_1^2\psi_2^2\gamma_2 \wedge \gamma_2)$$

sendo $\gamma_\mu \wedge \gamma_\mu = 0$, temos que o primeiro e o últimos termo são nulos, já o segundo e o terceiro estão relacionados pela regra de anticomutação $\gamma_\nu \wedge \gamma_\mu = -\gamma_\mu \wedge \gamma_\nu$, no caso $\mu \neq \nu$. Então,

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^1\psi_2^2 - \psi_1^2\psi_2^1)\gamma_1 \wedge \gamma_2 \quad , \quad (53)$$

onde o termo entre parênteses corresponde ao determinante de Slater no caso onde as ψ são funções mono-eletrônicas.

III.4 Elementos de Criação e Aniquilação

Nesta seção, defini-se os elementos de aniquilação e criação ξ^μ e ξ_μ num espaço de variáveis anticomutantes e em seguida demonstra-se que esses elementos satisfazem as mesmas propriedades dos operadores de aniquilação e criação convencionais a_μ e a_μ^\dagger .

III.4.1 Elemento de Aniquilação ξ^μ

Aqui (como no caso convencional) um elemento aniquilador remove ou aniquila um elétron no μ -ésimo orbital, desde que orbital μ contenha inicialmente um elétron. Assim, em analogia à formulação de segunda quantização

$$a_\nu \psi_{\nu\mu\tau} \hat{=} \psi_{\mu\tau} \quad (54)$$

tem-se

$$\xi^\nu | \nu\mu\tau \rangle = \xi^\nu \wedge \xi_\nu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\tau \quad (55)$$

com a seguinte correspondência (equivalência) entre os geradores nos dois formalismos,

$$a_\mu \xleftrightarrow{equiv.} \xi^\mu \quad e \quad a_\mu^\dagger \xleftrightarrow{equiv.} \xi_\mu \quad (56)$$

O elemento aniquilador está definido no espaço conjugado \mathcal{G}^\dagger . É importante ressaltar que a ordem de ação dos operadores é muito importante devido as regras de anticomutação imposta pela a álgebra. Como consequência da própria definição dos geradores de um espaço multilinear alternado, tem-se

$$\begin{aligned} \xi^\nu | \mu\nu\tau \rangle &= \xi^\nu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi_\tau \\ &= -\xi^\nu \wedge \xi_\nu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\tau \\ &= -\xi_\mu \wedge \xi_\tau \\ &= - | \mu\tau \rangle \end{aligned} \quad (57)$$

Defini-se como zero a aniquilação de uma vacância

$$\xi^\mu | \nu\omega\tau \rangle = | \rangle . \quad (58)$$

Daítem-se

$$\xi^\mu | \rangle = \xi^\mu \wedge \xi^\mu | \nu \omega \tau \rangle = 0. \quad (59)$$

Isto é facilmente generalizado para duas ou mais operações e aniquilação sucessivas. Então,

$$\xi^\mu \wedge \xi^\nu | \nu \mu \tau \rangle = \xi^\mu \wedge \xi^\nu \wedge \xi_\nu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\tau = \xi_\tau = | \tau \rangle \quad (60)$$

$$\xi^\nu \wedge \xi^\mu | \nu \mu \tau \rangle = - | \tau \rangle. \quad (61)$$

Como era de se esperar, os elementos aniquiladores ξ^μ satisfazem as mesmas propriedades de anticomutação que os operadores a_μ . Das equações (60) e (61), segue-se que

$$\xi^\mu \wedge \xi^\nu + \xi^\nu \wedge \xi^\mu = \{\xi^\mu, \xi^\nu\} = 0 \quad (62)$$

Uma consequência imediata é que o produto entre dois elementos idênticos deve ser igual a zero,

$$\xi^\mu \wedge \xi^\mu = (\xi^\mu)^2 = 0 \quad (63)$$

o que significa que um elétron, no k -ésimo orbital, só poderá ser aniquilado uma vez, pois o segundo elemento aniquilador ξ^μ encontrará uma vacância; isto é meramente o Princípio de Pauli.

III.4.2 Elemento de Criação ξ_μ

Tendo definido um elemento aniquilador introduz-se o elemento criador ξ_μ , o qual cria uma partícula no μ -ésimo orbital de spin que contém inicialmente uma vacância. O elemento de criação ξ_μ será o adjunto do elemento de aniquilação ξ^μ da equação (58), i.e.,

$$\xi_\mu | \nu \omega \tau \rangle = | \mu \nu \omega \tau \rangle, \quad (64)$$

com as propriedades

$$\xi_\mu | \rangle = \xi_\mu = | \mu \rangle; \quad (65)$$

$$\xi_\mu | \nu \rangle = \xi_\mu \wedge \xi_\nu = | \mu \nu \rangle. \quad (66)$$

Contudo, devido ao princípio de Pauli, assim como às propriedades de um produto exterior, a criação de uma partícula com as mesmas características de uma outra já existente seria impossível, tornando assim o produto nulo, i.e.,

$$\xi_\mu | \mu \tau \rangle = \xi_\mu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\tau = 0. \quad (67)$$

Pode-se definir também um produto misto de ξ_μ por ξ^μ . Por exemplo,

$$\xi_\nu \wedge \xi^\mu | \mu \rangle = | \nu \rangle \quad (68)$$

$$\xi^\mu \wedge \xi_\nu | \mu \rangle = \xi^\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi_\mu = -\xi^\mu \wedge \xi_\mu \wedge \xi_\nu = - | \nu \rangle. \quad (69)$$

as operações acima levam à seguinte regra de anticomutação:

$$\xi_\nu \wedge \xi^\mu + \xi^\mu \wedge \xi_\nu = \{\xi_\nu, \xi^\mu\} = 0 \quad \text{se} \quad \mu \neq \nu. \quad (70)$$

No caso em que $\mu = \nu$, seria equivalente a criar uma partícula o estado μ e em seguida destruí-la,

$$\xi_\nu \wedge \xi^\nu | \rangle = 0;$$

$$\xi^\nu \wedge \xi_\nu | \rangle = \xi^\nu | \nu \rangle = | \nu \rangle \quad (71)$$

e

$$\xi^\nu \wedge \xi_\nu | \nu \rangle = 0;$$

$$\xi_\nu \wedge \xi^\nu | \nu \rangle = | \nu \rangle, \quad (72)$$

de onde tira-se esta outra relação de anticomutação

$$\xi^\mu \wedge \xi_\nu + \xi_\nu \wedge \xi^\mu = \{\xi^\mu, \xi_\nu\} = \delta_{\mu\nu}. \quad (73)$$

que é equivalente a equação (70) para $\mu \neq \nu$.

O adjunto da equação (64) é definido por

$$\langle \mu\omega\tau | \xi^\nu = \langle \nu\mu\omega\tau |. \quad (74)$$

No caso fermiônico, o operador número N pelo produto de ξ_μ por ξ^μ pode ser introduzido por

$$N_\mu = \xi_\mu \wedge \xi^\mu, \quad (75)$$

o qual satisfaz a seguinte relação de idempotência:

$$N_\mu^2 = \xi_\mu \wedge \xi^\mu \wedge \xi_\mu \wedge \xi^\mu = \xi_\mu \wedge (1 - \xi_\mu \wedge \xi^\mu) \wedge \xi^\mu = \xi_\mu \wedge \xi^\mu \quad (76)$$

ou

$$N_\mu^2 = N_\mu \quad (77)$$

A equação acima estabelece que N_μ é um projetor (idepotente) . Pode-se mostrar facilmente que N_μ satisfaz à seguinte regra de comutação

$$\{N^\mu, N_\nu\} = 0 \quad (78)$$

e tem os autovalores 0 ou 1, obedecendo assim ao princípio de exclusão de Pauli.

Em resumo, nota-se que a representação de funções de onda antissimétricas, construídas a partir de determinantes de Slater, corresponde a uma realização específica da álgebra de Grassmann. Neste sentido a formulação baseada na álgebra de Grassmann corresponde a uma estrutura matemática mais geral.

Fazendo uso desta estrutura algébrica será mostrado que propriedades gerais da química quântica podem ser descritas de forma sintética e elegante.

Nas seções subsequentes serão apresentadas algumas aplicações desta formulação em mecânica quântica.

IV. Algumas Aplicações

IV.1 Energia Eletrônica de Hartree-Fock no Estado Fundamental

Como aplicação, calcula-se a energia Hartree-Fock (no estado fundamental) para um sistema com N elétrons

$$|1\dots N\rangle = \xi_1 \wedge \xi_2 \dots \wedge \xi_N. \quad (79)$$

Defini-se a contribuição mono-eletrônica para energia em função dos elementos criadores e aniquiladores por

$$\mathbf{h} = \sum_{\mathbf{v}, \mu} h_{\nu\mu} \xi_\nu \wedge \xi^\mu \quad (80)$$

$$\mathbf{h} = \int \psi_\nu^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_s \frac{Z_s}{r_s} \right) \psi_\mu dV, \quad (81)$$

onde $(\frac{1}{2} \nabla^2)$ é o operador energia cinética, Z_s é o número atômico do núcleo s , r é a distância do elétron ao núcleo e s está somado sobre os núcleos dos átomos na molécula. Assim tem-se

$$\begin{aligned} \langle 1\dots N | \mathbf{h} | 1\dots N \rangle &= \sum_{\mathbf{v}, \mu} h_{\nu\mu} \langle 1\dots N | \xi_\nu \wedge \xi^\mu | 1\dots N \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{v}, \mu} h_{\nu\mu} \langle 1\dots N | \delta_{\nu\mu} - \xi^\mu \wedge \xi_\nu | 1\dots N \rangle, \end{aligned} \quad (82)$$

onde a equação (73) foi usada para mover ξ_ν para o lado direito do produto exterior.

$$\langle 1\dots N | h | 1\dots N \rangle = \sum_{\mathbf{v}, \mu} h_{\nu\mu} (\delta_{\nu\mu} \langle 1\dots N | 1\dots N \rangle - \langle 1\dots N | \xi^\mu \wedge \xi_\nu | 1\dots N \rangle) \quad (83)$$

Pode-se observar que $\langle 1\dots N | 1\dots N \rangle = 1$ e o segundo termo é igual a zero, pois

$$\xi_\mu | 1\dots N \rangle = \xi_\mu \wedge \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_\mu \wedge \dots \wedge \xi_N = 0; \quad (84)$$

então

$$\langle 1\dots N | h | 1\dots N \rangle = \sum_{\mathbf{v}, \mu} h_{\nu\mu} \delta_{\nu\mu} = \sum_{\mathbf{v}} h_{\nu\nu} \quad (85)$$

onde $h_{\nu\nu}$ é o valor esperado para o hamiltoniano do "core" (caroço) na equação (63). Para o termo devido à correlação entre pares de elétrons tem-se que

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \omega, \tau} g_{\mu\nu\omega\tau} \xi_\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\tau \wedge \xi^\omega \quad (86)$$

$$g_{\mu\nu\omega\tau} = \int \psi_\mu^* \psi_\nu^* \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_\omega \psi_\tau dr_1 dr_2. \quad (87)$$

Assim, a contribuição para a energia do sistema devido a repulsão Coulombiana entre elétrons vem dada por

$$\langle 1\dots N | g | 1\dots N \rangle = \sum_{\mu, \nu, \omega, \tau} g_{\mu\nu\omega\tau} \langle 1\dots N | \xi_\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\tau \wedge \xi^\omega | 1\dots N \rangle. \quad (88)$$

Usando os mesmos argumentos que para o caso de um elétron tem-se

$$\langle 1\dots N | \xi_\mu \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\tau \wedge \xi^\omega | 1\dots N \rangle = \delta_{\nu\mu} \langle 1\dots N | \xi^\mu \wedge \xi_\nu | 1\dots N \rangle$$

$$\begin{aligned}
 & -\langle 1\dots N | \xi_\mu \wedge \xi^\tau \wedge \xi_\nu \wedge \xi^\omega | 1\dots N \rangle \\
 & \delta_{\nu\tau} \delta_{\mu\omega} \langle 1\dots N | 1\dots N \rangle - \delta_{\nu\omega} \langle 1\dots N | \xi_\mu \wedge \xi^\tau | 1\dots N \rangle \\
 & = \delta_{\nu\tau} \delta_{\mu\omega} - \delta_{\nu\omega} \delta_{\mu\tau} \quad .
 \end{aligned} \tag{89}$$

No primeiro termo $\nu = \tau$, $\mu = \omega$ e no segundo $\nu = \omega$, $\mu = \tau$, assim

$$\langle 1\dots N | g | 1\dots N \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} (g_{\mu\nu} - g_{\nu\mu}) \quad . \tag{90}$$

Para camadas fechadas, integrando sobre todas variáveis de spin em h_μ , $g_{\mu\nu}$ e $g_{\nu\mu}$ obtêm-se os termos $H_\mu, J_{\mu\nu}, K_{\mu\nu}$

$$\langle 1\dots N | h | 1\dots N \rangle = 2 \sum_{\mu} H_{\mu} \tag{91}$$

e

$$\langle 1\dots N | g | 1\dots N \rangle = \sum_{\mu,\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \tag{92}$$

onde $J_{\mu\nu}$ e $K_{\mu\nu}$ são as integrais de Coulomb e os termos de troca respectivamente. A energia eletrônica total para camada fechada é dada por

$$\langle 1\dots N | h + g | 1\dots N \rangle = 2 \sum_{\mu} H_{\mu} + \sum_{\mu,\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \tag{93}$$

que é a bem conhecida expressão para a energia total de Hartree-Fock na aproximação de camada fechada para o estado fundamental.

IV.2 Matriz Densidade de Ordem-N

Introduz-se nesta seção o funcional da densidade de ordem N [18] a partir do produto interno entre os elementos $\xi_\mu \in H$ e $\xi^\nu \in H^\dagger$. Mostra-se, como caso particular desta formulação para $N = 2$, que pode-se obter uma relação entre o índice de ligação (ou de Wiberg) I_{ab} para os átomos a e b e uma correlação entre as flutuações das cargas de a e b [19].

Do requerimento de antissimetria de um sistema de partículas resultaram simplificações do formalismo da matriz densidade, como ve-se a seguir. Definindo o orbital de spin μ a partir os geradores de um espaço multilinear alternado e usando suas propriedades antissimétricas, procura-se reinterpretar o conceito de funcional da densidade de ordem N . Assume-se para isso o espaço vetorial de Hilbert H , munido de um produto interno e considera-se a forma $2N$ -linear $\gamma : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \times \dots \times \mathcal{H} \rightarrow \mathfrak{R}$ definida, na aproximação de Hartree-Fock, por

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\xi_1, \dots, \xi_N; \xi^1, \dots, \xi^N) &= (\xi_1, \dots, \xi_N) \bullet (\xi^1, \dots, \xi^N) \\
 &= \det(\xi_\mu \bullet \xi^\mu) = \det(\Gamma_N) = d_{12\dots N}^{12\dots N} \quad .
 \end{aligned} \tag{94}$$

Para orbitais de spin ξ_μ mono eletrônicos, a matriz Γ_N é representada por,

$$\Gamma_N = \begin{pmatrix} \xi_1 \bullet \xi^1 & \xi_1 \bullet \xi^2 & \dots & \xi_1 \bullet \xi^N \\ \xi_2 \bullet \xi^1 & \xi_2 \bullet \xi^2 & \dots & \xi_2 \bullet \xi^N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \xi_N \bullet \xi^1 & \xi_N \bullet \xi^2 & \dots & \xi_N \bullet \xi^N \end{pmatrix} \tag{95}$$

sendo $\xi_\mu \bullet \xi^\nu$ um produto interno (veja seção 1). Assim, defini-se a matriz densidade de primeira ordem $\Gamma(\mu | \nu)$, a qual contém a contribuição da parte de spin pela expressão

$$\Gamma(\mu | \nu) = \langle | \xi_\mu \wedge \xi^\nu | \rangle = \xi_\mu \bullet \xi^\nu = \rho(\mu | \nu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} = \Gamma_\mu^\nu \quad (96)$$

onde σ_μ a contribuição spinorial referente ao orbital μ e $\rho(\mu | \nu)$ é

$$\rho(\mu | \nu) = \sum_i \chi_{i\mu} \chi^{i\nu} \quad ; \quad (97)$$

$\chi_{i\mu}$ e $\chi^{i\nu}$ são respectivamente os coeficientes covariantes e contravariantes da expansão LCAO. Como foi mostrado no capítulo , $\Gamma(\xi_1, \dots, \xi_N; \xi^1, \dots, \xi^N)$ é uma forma multilinear alternada nas linhas e nas colunas da matriz Γ_N . Isto quer dizer que Γ é alternada nos ξ_μ e ξ^ν separadamente, como mostra a relação abaixo

$$d_{12\dots\tau\dots\eta\dots N}^{12\dots\mu\dots\nu\dots N} = -d_{12\dots\tau\dots\eta\dots N}^{12\dots\nu\dots\mu\dots N} = -d_{12\dots\eta\dots\tau\dots N}^{12\dots\mu\dots\nu\dots N} \quad (98)$$

Em particular observa-se que, para $N = 2$, a positividade do determinante na equação (95), para os geradores ξ_μ e $\xi_\nu \in H$ se exprime pela seguinte inequação:

$$(\xi_\mu \bullet \xi^\nu)^2 \leq (\xi_\mu \bullet \xi^\mu)(\xi_\nu \bullet \xi^\nu) \quad (99)$$

ou

$$\rho(\mu | \nu)^2 \leq 2\rho(\mu | \mu)\rho(\nu | \nu) \quad , \quad (100)$$

sendo a igualdade válida somente se os geradores ξ_μ são linearmente dependentes. Esta equação é conhecida como desigualdade e Cauchy-Schwarz. O número de desigualdades diferentes para N partículas é dado por $\frac{N!}{2^{(N-2)!}}$.

Para um sistema de 2 partículas o determinante da matriz Γ_N (95) pode ser escrito em função da matriz $\rho(\mu | \nu)$, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \det(\Gamma_2) &= \begin{vmatrix} \xi_\mu \bullet \xi^\mu & \xi_\mu \bullet \xi^\nu \\ \xi_\nu \bullet \xi^\mu & \xi_\nu \bullet \xi^\nu \end{vmatrix} \\ &= (\xi_\mu \bullet \xi^\mu)(\xi_\nu \bullet \xi^\nu) - (\xi_\mu \bullet \xi^\nu)(\xi_\nu \bullet \xi^\mu) \\ &= \rho(\mu | \mu)\rho(\nu | \nu) - \rho(\mu | \nu)\rho(\nu | \mu)\delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu} \quad . \end{aligned} \quad (101)$$

Somando sobre todos os orbitais $\mu \in a$, $\nu \in b$ e todos os spins σ_μ e σ_ν , tem-se

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \left(\sum_{\sigma_\mu, \sigma_\nu} \det(\Gamma_2) \right) &= \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum [\rho(\mu | \mu)\rho(\nu | \nu) - 2\rho(\mu | \nu)\rho(\nu | \mu)] \\ &= \langle q_a \rangle \langle q_a \rangle - \frac{1}{2} I_{ab} = \langle q_a q_b \rangle \end{aligned} \quad (102)$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} I_{ab} &= \langle q_a \rangle \langle q_b \rangle - \langle q_a q_b \rangle \\ &= \langle (q_a - \langle q_a \rangle)(q_b - \langle q_b \rangle) \rangle \quad , \end{aligned} \quad (103)$$

onde $\langle q_a \rangle$ é a carga do átomo a [20] e I_{ab} é o índice de ligação[21] entre os átomos a e b ,

$$\langle q_a \rangle = 2 \sum_{\mu \in a} \xi_\mu \bullet \xi^\mu = 2 \sum_{\mu \in a} \rho_\mu^\mu = 2 \sum_{\mu \in a} \rho(\mu | \mu) \tag{104}$$

e

$$I_{ab} = 4 \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \rho_\mu^\nu \rho_\nu^\mu \tag{105}$$

O lado direito da equação (103) expressa a correlação entre as flutuações das cargas dos átomos a e b [19]. Para bases ortogonais, I_{ab} se reduz ao índice de Wiberg [22]. Um caso bastante interessante é quando o espaço vetorial em consideração for decomponível, i.e. $\Lambda^r \mathcal{H} \times \Lambda^s \mathcal{H} \longrightarrow F$ e cada um dos elementos de uma base $\xi_1, \dots, \xi_r \in \Lambda^r H$ for ortogonal a cada um dos elementos da base $\gamma_1, \dots, \gamma_s \in \Lambda^s H$; assim,

$$\begin{aligned} \det(\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r \wedge \gamma_1 \wedge \dots \wedge \gamma_s) &= \det(\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r) \cdot \det(\gamma_1 \wedge \dots \wedge \gamma_s) \\ &= \begin{vmatrix} \det(\xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_r) & 0 \\ 0 & \det(\gamma_1 \wedge \dots \wedge \gamma_s) \end{vmatrix} \end{aligned} \tag{106}$$

No caso de sistemas moleculares, cuja base no espaço vetorial obedece a condição acima, tem-se uma simplificação nos cálculos, já que os termos de interação entre os elementos ξ e γ são nulos por construção. Este fato é devido a ortogonalidade entre os dois subespaços.

IV.3 Aproximação de Hückel

Nesta seção será discutido a aproximação de Hückel, com o objetivo de mostrar que a formulação de Grassmann permite descreve-la numa forma mais geral, sintética e elegante do que a formulação convencional de função de onda mono-determinantal.

Na primeira parte desta seção será feito o cálculo do valor esperado de uma Hamiltoniana H mono-eletrônica usando uma função de onda mono-determinantal. Na segunda parte apresenta-se o mesmo cálculo usando a álgebra de Grassmann.

Nos dois casos o valor esperado de H é calculado usando orbitais de spins tal que diagonalize H o que leva a seguinte relação de correspondência entre os formalismos;

$$\hat{H} = \sum_n \hat{h}_n \xleftrightarrow{equiv.} \sum_{\mu\nu} h_{\nu\mu} \xi_\nu \wedge \xi^\mu = \sum_i \epsilon_i \xi_i \wedge \xi^i \tag{107}$$

onde $h_{\mu\nu}$ é a matriz hamiltoniana na base dos orbitais atômicos enquanto ϵ_i são os seus autovalores ou as energias orbitais.

IV.3.1 Formulação Via Função de Onda Mono-determinantal

Na formulação usando a função de onda mono-determinantal o valor esperado da energia é dado por;

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \tag{108}$$

onde Ψ é uma função de N-elétrons construída a partir dos orbitais de spins ϕ_i . A função determinantal na forma expandida é igual a;

$$E = \frac{1}{N!} \sum_{r,s} (-1)^{r+s} \langle \hat{O}_r \phi_1(1) \dots \phi_N(N) | \sum_n \hat{h}_n | \hat{O}_s \phi_1(1) \dots \phi_N(N) \rangle \tag{109}$$

Levando em conta que a soma sobre os n elétrons pode ser colocada fora do "bracket" e que os "brackets" dão resultados idênticos para todos n , tem-se

$$E = \frac{N}{N!} \sum_{r,s} (-1)^{r+s} \langle \hat{O}_r \phi_1(1) \dots \phi_N(N) | \hat{h}_1 | \hat{O}_s \phi_1(1) \dots \phi_N(N) \rangle \quad . \quad (110)$$

A integração sobre as coordenadas dos N elétrons é igual a zero exceto para aqueles elétrons que estão no mesmo orbital da permutação \hat{O}_r e \hat{O}_s . Dai obtém-se que

$$E = \frac{N}{N!} \sum_r \langle \hat{O}_r \phi_1(1) \dots \phi_N(N) | \hat{h}_1 | \hat{O}_r \phi_1(1) \dots \phi_N(N) \rangle \quad . \quad (111)$$

Fazendo todas as permutações possíveis no operador \hat{O}_r e aplicando as regras obedecidas por estes operador a expressão para a energia pode ser escrita por

$$E = \frac{1}{(N-1)!} \sum_k (N-1)! \langle \phi_k(1) | \hat{h}_1 | \phi_k(1) \rangle = \sum_k \langle \phi_k(1) | \hat{h}_1 | \phi_k(1) \rangle = \sum_k \epsilon_k \quad . \quad (112)$$

IV.3.2 Formulação Usando Álgebra de Grassmann

Este mesmo resultado pode ser obtido, usando as propriedades da álgebra de Grassmann (veja seções anteriores), numa forma mais sintética e elegante como a seguir;

$$\begin{aligned} E &= \langle | \xi^1 \wedge \dots \wedge \xi^N \wedge (\sum_k \epsilon_k \xi_k \wedge \xi^k) \wedge \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_N | \rangle \\ &= \sum_k \epsilon_k \langle | \xi^1 \wedge \dots \wedge \xi^N \wedge \xi_k \wedge \xi^k \wedge \xi_1 \wedge \dots \wedge \xi_N | \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \epsilon_k n_k = \sum_{k=1}^{\text{ocupados}} \epsilon_k \end{aligned} \quad (113)$$

sendo $n_k = 0$ ou 1 , isto é os k percorrem todos os estados ocupados.

IV.4 Orbitais Não-ortogonais

A seguir faz-se breves considerações sobre a descrição dos estados não ortogonais usando a álgebra de Grassmann. Neste caso denota-se por ξ_i um orbital de spin ortogonal, *do tipo de Löwdin*, obedecendo as regras de anticomutação. Em outras palavras, pode-se dizer que os ξ_i e ξ^i são os operadores de criação e aniquilação na base de Löwdin.

Defini-se então uma base não ortogonal usando os ξ_i por;

$$\gamma_j = \sum_i S_{ij}^{1/2} \xi_i \quad e \quad \gamma^j = \sum_i S_{ji}^{1/2} \xi^i \quad (114)$$

onde $S_{ij}^{1/2}$ é a raiz quadrada da matriz de superposição entre os estados i, j (em inglês "overlap matrix").

As regras de comutação sobre os geradores não ortogonais podem ser obtidas de forma semelhante à aquela discutida na seção anterior. Isto é;

$$\{\gamma_m, \gamma_n\} = \sum_{ij} S_{im}^{1/2} S_{nj}^{1/2} \{\xi_i, \xi_j\} = 0 \quad . \quad (115)$$

Similarmente,

$$\{\gamma^m, \gamma^n\} = \sum_{ij} S_{im}^{1/2} S_{nj}^{1/2} \{\xi^i, \xi^j\} = 0 \quad . \quad (116)$$

Enquanto

$$\{\gamma_m, \gamma^n\} = \sum_{ij} S_{im}^{1/2} S_{nj}^{1/2} \{\xi_i, \xi_j\} = \sum_{ij} S_{im}^{1/2} S_{nj}^{1/2} \delta_{ij} = S_{mn} \quad , \quad (117)$$

lembrando que $S_{mn} \neq \delta_{mn}$.

Deve-se ressaltar que o operador γ_m não pode ser considerado, verdadeiramente, como um operador de criação com relação a γ^m devido as regras de não ortogonalidade entre eles. Mas, pode-se notar pelas equações (115-117) que eles obedecem as mesmas regras de anticomutação, portanto continuam com as mesmas propriedades dos geradores de uma álgebra de Grassmann como definida anteriormente. Isto implica que o determinante $\gamma = \gamma_1 \wedge \gamma_2 \wedge \dots \wedge \gamma_N$ não é normalizado, como mostra a relação seguinte

$$\gamma \bullet \gamma = \langle | (\gamma^1 \wedge \gamma^2 \wedge \dots \wedge \gamma^N) \wedge (\gamma_1 \wedge \gamma_2 \wedge \dots \wedge \gamma_N) | \rangle \neq 1 \quad . \quad (118)$$

No sentido didático segue abaixo um exemplo ilustrativo (caso bidimensional) dos resultados acima;

$$\begin{aligned} \gamma \bullet \gamma &= \langle | \gamma^1 \wedge \gamma^2 \wedge \gamma_1 \wedge \gamma_2 | \rangle \\ &= S_{22} \langle | \gamma^1 \wedge \gamma_1 | \rangle \quad - \quad \langle | \gamma^1 \wedge \gamma_2 \wedge \gamma^2 \wedge \gamma_1 | \rangle \\ &= S_{22} S_{11} \quad - \quad \langle | (S_{12} - \gamma^2 \wedge \gamma_1)(S_{21} - \gamma_1 \wedge \gamma^2) | \rangle \\ &= S_{22} S_{11} - S_{12} S_{21} \neq 1 \end{aligned} \quad (119)$$

Esta equação foi obtida usando as regras de anti-comutação (115-117) obedecidas pelos geradores γ_m e γ^n .

IV.5 Generalização do Conceito de Valência

Nesta seção discuti-se sobre a generalização do conceito de valência. A valência foi um dos primeiros conceitos químicos [23] usados na tentativa de descrever ligações e/ou afinidades químicas. É interessante notar que o primeiro termo usado pelos químicos no sentido do estudo quantitativo das afinidades de átomos e radicais foi a basicidade. A basicidade foi apresentada primeiramente por Williamson, em 1852 [24], para caracterizar radicais monobásicos, dibásicos etc. Em 1857 Kekulé [25, 26] introduziu um outro termo denominado atomicidade (radicais monoatômicos, diatômicos) para o mesmo fim. Por outro lado, Couper (1858) [27], in-

troduziu o termo "grau de afinidade" para escrever a habilidade de átomos formarem compostos. Mas nenhum destes conceitos foi bem aceito pelos químicos.

Em um livro de texto publicado em 1865, Hoffmann [28] sugeriu que o termo atomicidade fosse trocado pelo termo "quantivalente", em inglês "quantivalence", e que os elementos fossem descritos como mono-valentes, bivalentes, trivalentes e tetravalentes. O termo quantivalência foi adotado nos livros e revistas editados em inglês. Ele foi também usado por Roscoe (1871), Cooke (1874), Stalo (1882) [23], e no Journal of Chemical Society - London a partir de 1882. Mas já no fim da década 1860 o termo "valência" em ingles "valency", tornou-se de uso comum na literatura em química. Primeiro ele apareceu na Alemanha em 1867 assim como nos artigos de Kekulé [29]. Russel sugeriu (em conversa privada com amigos) que Kekulé teria usado o termo "valency"

no lugar de “quantivalence” antes de 1867, isto é, antes de ser usado na literatura. Mais tarde este termo foi usado por Wichelhaus [30], discípulo de Kekulé, em um artigo publicado em março de 1868 e em um segundo artigo publicado em julho do mesmo ano. Wichelhaus interpretou este termo da seguinte forma: *valency (valenz) is a shorter word for quantivalence introduced with the same meaning by Hoffmann.*

Russel [31], após uma análise etimológica da palavra valência (valency), mostrou que esta é derivada do latim e que seu radical apresenta vários significados:

valens : força, poder, energia, habilidade;

valere : primeiro no sentido de ser forte e segundo no sentido de ser importante;

valentia : significando valor em latim medieval.

Pode-se notar que o termo valência foi introduzido na química por diferentes caminhos. Na literatura russa (científica e pedagógica) os termos atomicidade e equivalência continuaram sendo usados até o início do século 20. Todas as publicações de Mendeleev, em russo, contêm os termos atomicidade e equivalência. Somente as traduções de W. Ostwald contêm o termo valência (em inglês “valency”) [32]

A compreensão desse conceito e a sua correlação com outros conceitos importantes em química, tais como afinidade ligações químicas e energia de ligação, foram melhor compreendidos após o surgimento da mecânica quântica [33, 34]. Procura-se nesta seção dar uma pequena contribuição no sentido de generalizar este conceito [35].

A generalização será apresentada usando uma formulação alternativa baseada nas propriedades da álgebra de Grassmann [17]. Mais especificamente, estende-se o conceito de valência à *valência de um grupo atômico*. Uma discussão mais detalhada com aplicações deste tema em sistemas moleculares podem ser visto em [35].

IV.5.1 Valência de um Grupo Atômico

O produto interno de n -vetores num espaço multilinear alternado \mathcal{G} é introduzido, objetivando a generalização mencionada anteriormente. Um produto interno num espaço vetorial E , como mostrado na seção 1, é uma forma bilinear. Assim, o produto entre um par de vetores $\xi_\mu \in E$ e $\xi^\nu \in E^\dagger$ indicado por $\xi_\mu \bullet \xi^\nu$ é simétrico e positivo, isto é:

$$\xi_\mu \bullet \xi^\nu = \xi^\nu \bullet \xi_\mu \quad (120)$$

$$\xi_\mu \bullet \xi^\mu \geq 0 \quad \xi_\mu \in E \quad e \quad \xi_\mu \neq 0 \quad . \quad (121)$$

Seja então $E \approx H$, onde H é o espaço vetorial de Hilbert, o qual sabe-se é munido de um produto interno. Pode-se mostrar (veja seção 2) que é possível introduzir um produto interno em cada espaço $\Lambda^n \mathcal{H} : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \times \dots \times \mathcal{H}$. Para isso, fixa-se o inteiro $n > 0$ e considera-se uma forma $2n$ -linear Γ . Tem-se também que a cada produto $\xi_\mu \bullet \xi^\nu$ em H corresponde uma transformação linear $W : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^\dagger$. Explicitamente, para cada $\xi_\mu \in H$, $W(\xi_\mu) \in \mathcal{H}^\dagger$ é um funcional linear tal que $W(\xi_\mu) \bullet \xi_\nu = \xi^\nu \bullet \xi_\mu = \Gamma_\nu^\mu = \rho(\mu | \nu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu}$. Assim,

$$\Gamma(\xi_1, \dots, \xi_n; \xi^1, \dots, \xi^n) = \det(\rho(\mu | \nu) \delta_{\sigma_\mu \sigma_\nu}) \quad (122)$$

é uma forma multilinear alternada nas linhas ou colunas da matriz Γ , isto quer dizer que Γ_ν^μ é alternada nos ξ_μ e nos ξ^ν separadamente.

A partir dos elementos discutidos acima, apresenta-se o conceito de *valência generalizada de um grupo atômico* G . Para isto defini-se a valência de um grupo atômico pela relação:

$$V_G = 2 \sum_{\substack{a \in G \\ b \in G}} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum_{\sigma, \sigma'} (\xi_{\mu\sigma} \bullet \xi^{\nu\sigma'}) (\xi_{\mu\sigma} \bullet \xi^{\nu\sigma'}) \quad . \quad (123)$$

Então V_G é a soma das interações entre os átomos pertencentes ao grupo G e todos os outros átomos fora deste grupo. Neste sentido, a equação acima fornece um significado quantitativo para a noção intuitiva de valência de um grupo atômico. É facilmente verificável que a valência do grupo G pode ser expressa em função dos índices de ligação I_{ab} entre os átomos a e b por

$$V_G = 2 \sum_{\substack{a \in G \\ b \in G}} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum_{\sigma, \sigma'} \rho(\mu | \nu) \rho(\nu | \mu) \delta_{\sigma\sigma'} \quad . \quad (124)$$

A valência de grupo pode também ser definida em termos tensoriais [35], usando as expressões 96 e 97.

Uma das consequência desta generalização é a de que valência de grupo pode assumir valores não inteiros. Isto advém das contribuições das ligações indiretas, entre os átomos pertencentes e os não pertencentes ao grupo G . A expressão 123 tem como caso particular a definição de valência de um átomo na molécula i.e.

$$V_a = 2 \sum_{b \neq a} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} \sum_{\sigma, \sigma'} (\xi_{\mu\sigma} \bullet \xi_{\nu\sigma'}) (\xi_{\mu\sigma'} \bullet \xi_{\nu\sigma}) = \sum_{b \neq a} I_{ab} \quad (125)$$

o que significa que a valência do átomo a na molécula é a soma nos índices de ligação (I_{ab}) entre o átomo a e todos os outros átomos da molécula.

IV.6 Energia de Grupo Atômico e a Álgebra de Grassmann

Uma especificação completa da geometria molecular requer não somente a descrição dos comprimentos e ângulos de ligação internos, mas também das possíveis conformações do sistema. Quando ocorre uma rotação livre em um composto, no qual dois átomos estão ligados por uma ligação simples, nota-se que os outros substituintes do sistema podem assumir um número infinito de posições relativas. Isto é definido normalmente em termos de um ou mais ângulos diedros que especificam a orientação relativa de cada grupo atômico na ligação. As conformações moleculares correspondem a um mínimo na curva de energia potencial. Na aproximação LCAO-MO-SCF é necessário que se faça um conjunto de cálculos para geometrias diferentes, até que os possíveis mínimos e máximos sejam localizados na superfície de energia potencial.

A análise conformacional tem sido uma ferramenta poderosa para obter resultados de interesse na química, física, bioquímica e farmacologia. Devido ao sucesso da análise conformacional, vários métodos têm sido propostos, divididos em três grandes grupos [38];

I - Químicos [39]-[42] - usando medidas calorimétricas, determinação de entalpia e entropia de uma substância.

II - Físicos [43]-[52] - usando métodos de difração, relaxação e espectroscopia.

III - Teóricos [53]-[87] - usando métodos de química quântica para a análise da estrutura eletrônica dos sistemas moleculares.

Por sua vez, o grupo III pode ser dividido em dois tipos de cálculos, o ab-initio e os semi-empíricos.

Esta seção refere-se ao terceiro grupo; vamos propor uma prescrição muito simples para estudar conformações moleculares, baseada numa aproximação semi-empírica [85] e nas propriedades de um produto interno entre os geradores da álgebra de Grassmann.

Discuti-se brevemente a seguir as dificuldades mais usuais.

Método ab-initio :

Quando se comparam com dados experimentais, os resultados para barreiras de rotação dependem da geometria e do conjunto de base utilizados. A geometria provém geralmente de resultados experimentais correspondentes á conformação de energia mais baixa. Um cálculo ab-initio completo requer que todos os parâmetros geométricos sejam otimizados para cada conformação; na prática, torna o problema intratável exceto para moléculas muito simples. Outro problema conhecido surge no cálculo do número grande de integrais de um e dois centros, sendo o último proporcional à quarta potência do número de funções que formam o conjunto base nos cálculos SCF. Em geral os cálculos ab-initio para barreiras de rotação têm sido feitos dentro da aproximação de um rotor rígido: ângulos e comprimentos de ligações são assumidos como constantes, mas o ângulo diedral muda a cada conformação.

Tem-se usado, com muita freqüência, métodos MO-SCF acurados na tentativa de reproduzir explicar as barreiras de rotação[53]-[65]. Contudo, até o momento, limitações computacionais, tanto práticas como econômicas, frustram a aplicação destes métodos em sistemas moleculares grandes. Os progressos neste sentido dependem não somente e programas mais eficientes como também do desenvolvimento de métodos ab-initio mais econômicos.

Métodos semi-empíricos :

Em alguns casos têm levado a resultados aceitáveis e em outros a resultados que estão total ente em desacordo com os dados experimentais [79]. Fernandez-Alonso [38, 72], usando a aproximação CNDO/2 em um estudo de análise conformacional em sistemas que têm

somente ligações localizadas, concluiu que este tipo de cálculo prevê, em geral resultados que estão em bom acordo com a experiência. Mostrou também que existem duas limitações no uso da aproximação CNDO. Primeira está associada à escolha dos parâmetros apropriados para átomos do segundo período [73]. A segunda é que o CNDO, assim como o INDO, são em alguns casos pouco apropriados para áculos de barreiras de rotação em sistemas com ligações heteroátomo-heteroátomo [74].

Em resumo, todos os métodos teóricos apresentam problemas a determinação completa das conformações moleculares. Apresenta-se aqui um modo extremamente simples de abordar conformações moleculares baseado numa aproximação semi-empírica a formulação de Grassmann. Para mais detalhes sobre o método e aplicações veja a referência [85].

Ressalta-se que esta técnica pode ser aplicada a

qualquer aproximação semi-empírica quântica. Como exemplo ilustrativo usamos aproximação do CNDO.

IV.6.1 Partição na Energia : *Energia de Grupo*

A decomposição da energia SCF (semi-empírica e ab-initio) para um ou mais centros têm recebido atenção considerável [65]. Resultados CNDO obtidos para geometrias moleculares otimizadas, energia total, barreiras de inversão e rotação, são aceitáveis. Esta aproximação, somente as integrais de um e dois centros não consideradas no cálculo da energia total \mathcal{E} . Isto nos permite escrever \mathcal{E} em função de $\xi_\mu \bullet \xi_\nu$ ou $\rho(\mu | \nu)$ como

$$\mathcal{E} = \sum_a \mathcal{E}_a + \sum_{a < b} \mathcal{E}_{ab} \quad (126)$$

onde

$$\mathcal{E}_a = \sum_\mu (\xi_\mu \bullet \xi^\mu) U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \left((\xi_\mu \bullet \xi^\mu)(\xi_\nu \bullet \xi^\nu) - \frac{1}{2} (\xi_\mu \bullet \xi^\nu)^2 \right) \gamma_{aa} \quad (127)$$

e

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{ab} = & \sum_{\mu, \nu} \left(2(\xi_\mu \bullet \xi^\nu) \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} (\xi_\mu \bullet \xi^\nu)^2 \gamma_{ab} \right) \\ & + Z_a Z_b R_{ab}^{-1} - [\rho(a | a) Z_b + \rho(b | b) Z_a - \rho(a | a) \rho(b | b)] \gamma_{ab} \end{aligned} \quad (128)$$

γ_{ab} é a integral de dois centros entre um elétron no átomo a e outro no átomo b . Z_a é carga do núcleo A , R_{ab} é a distância internuclear. $U_{\mu\mu}$ é a contribuição do termo mono-eletrônico para a energia. $\beta_{\mu\nu}$ são as integrais de ressonância.

Para estudar conformações moleculares, muitos autores têm usado critérios diferentes na partição da energia total semi-empírica, sendo alguns desses casos lembrados a seguir:

- Fischer e Kollmar [75] apresentaram um estudo detalhado sobre cálculos contendo uma partição de \mathcal{E} em termos de um e dois centros; Allen [76] dividiu a energia total em dois termos, uma contribuição repulsiva e outra atrativa no estudo do peróxido de hidrogênio;

- Leibovicci e colaboradores [77]-[82], usando uma partição na energia CNDO e INDO, determinaram as conformações possíveis para muitos sistemas moleculares (nestes artigos os autores compararam os termos $\sum \mathcal{E}_{ab}$ (a, b ligados) + $\sum \mathcal{E}_a$ e $\sum \mathcal{E}_{ab}$ (a, b não ligados) com a curva de energia potencial para rotações internas);

- Koehler, usando métodos semi-empíricos diferentes, escreveu a energia total como uma soma em termos das contribuições e troca, ressonância e coulombianas no estudo da hidrazina [83] e do ácido fórmico [84];

- Gordon [86] fez um estudo das arreiras de rotação internas para uma série de moléculas, distinguindo os termos de interação eletrostática e de troca e a contri-

buição devido às ligações principais.

No caso dos métodos ab-initio menciona-se as contribuições e Clementi e colaboradores [87, 88] e de Musso e Magnasco [89] usando bases Gaussianas extendidas. Nestes trabalhos, a energia total é dividida segundo a contribuição de interações entre vários centros.

Apresenta-se aqui uma forma diferente para a partição da energia total de um sistema molecular dentro de uma aproximação semi-empírica [85]. Para tanto, separa-se o sistema molecular em dois grupos de átomos, G_1 e G_2 . Em analogia com a definição de V_G , introduz-se a energia de ligação de grupo como sendo a soma das energias de ligação entre todos os átomos a , pertencentes a G_1 , e os átomos b , pertencentes a G_2 . Para isso reescreve-se o lado direito da equação 126 sob forma matricial e toma-se o elemento da diagonal $\mathcal{E}_{aa} = \mathcal{E}_a$;

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{1}{2} \sum_{a,b} (1 + \delta_{ab}) \mathcal{E}_{ab} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \sum_{a,b \in G_k} (1 + \delta_{ab}) \mathcal{E}_{ab} + \mathcal{E}_G \end{aligned} \quad (129)$$

onde

$$\mathcal{E}_G = \sum_{\substack{a \in G_1 \\ b \in G_2}} \mathcal{E}_{ab} \quad (130)$$

\mathcal{E}_G descreve a característica de cada grupo dentro da molécula e representa, em analogia com a energia de ligação entre pares de átomos \mathcal{E}_{ab} , a contribuição para a energia de ligação entre os grupos G_1 e G_2 . A curva representando a energia de grupo é obtida tomando o grupo G_1 fixo, e girando o grupo G_2 como um rotor rígido, em torno do eixo-z de ligação entre G_1 e G_2 . Assumi-se aqui todos os ângulos e comprimentos de ligação fixos durante a rotação, os quais são obtidos a partir de resultados experimentais ou otimizados via algum método ab-initio ou semi-empírico.

Conclusão

Com base nos resultados apresentados acima concluímos que a álgebra de Grassmann é uma ferramenta matemática de grande utilidade no estudo de sistemas quânticos, segundo o método dos orbitais moleculares. A generalização e a geometrização de alguns

conceitos em química quântica surgem de forma clara e sintética e, em princípio, não há limitações quanto à aplicabilidade das propriedades da álgebra nesta formulação alternativa. Existe um grande número de problemas em aberto nesta linha de pesquisa. O estudo da N -representabilidade da matriz densidade, tratada a partir das propriedades de um espaço multilinear alternado, a descrição de sistemas macromoleculares (usando orbitais de grupo no lugar de orbitais atômicos) e a interpretação do índice de ligação entre pares de grupos, são alguns exemplos.

Detalhes sobre algumas aplicações desta formulação em química quântica podem ser vistas nas referências [90] à [95].

Deve-se ressaltar também que a álgebra de Grassman pode ser aplicada no estudo das formas diferenciais, na termodinâmica, no eletromagnetismo, na teoria dos campos e das partículas elementares, na química quântica e nas teorias de para-quantização ou para-Grassmann. Estes temas serão objetos de um trabalho de revisão a ser apresentado brevemente pelos autores desta nota.

References

- [1] Gillispie, C. C., *Dictionary of Scientific Biography*, vol. XV-suppl.I, ed. Charles Scribner's Sons. New York 1980.
- [2] Grassmann, H.G., *Die Ausdehnungslehre*, ed. Otto Wiggand, Leipzig 1844.
- [3] Lang, S., *Algebra*, 2. ed. Addison-Wesley, London 1984.
- [4] Mundim, K.C. em "Tese de Mestrado" - UnB Brasília (1982)
- [5] Lima, E.L. *Álgebra Exterior*, 9 Colóquio Bras. Mat., ed IMPA (1973)-Rio de Janeiro.
- [6] Hestenes, D., *Space Time Algebra*, Gordon-Breach Sc. Publ., New York (1966)
- [7] Slater, J.C., *Phys. Rev.* **35** (1929) 210.
- [8] Dirac, P.A.M., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A114** (1927) 243.
- [9] Berezin, F.A., *Theor. Math. Phys.* **6** (1971) 194.
- [10] Berezin, F.A. e Marinov, M.S., *Annals Phys.* **104** (1977) 336.
- [11] Schwinger, J. *Phys. Rev.* **82** (1951) 914.
- [12] Matheus, P.T. e Salam, A., *Nvo. Cim.* **2** (1955) 120.

- [13] Finkelstein, R. e Villasante, M., Phys. Rev. **D33** 1(1986) 1666.
- [14] Bao Cheng-Guang, Nucl. Phys. **A425** (1984) 12.
- [15] Casalbuoni, R., Nvo. Cim. **33A** (1976) 389.
- [16] Ohnuki, Y. e Kashiwa, T. Prog. Theor. Phys. **60** (1978) 548.
- [17] Mundim, K.C., J. Phys. (France), **50** (1989) 11.
- [18] Grudzinks, H., *Density Matrices and Density Functional* (1987), pag. 89, Eds. Erdhal e V.H. Smith (D. Reidel Publ. Company).
- [19] Pitanga, P., Giambiagi, M. e Giambiagi, M.S., Chem. Phys.Letters., **128** (1986) 411.
- [20] Mayer, I., Int. J. Quantum Chem., **23** (1983) 341.
- [21] Giambiagi, M.S., Giambiagi, M. e Jorge, F.E., Z. Naturforsch., **39** (1984) 1259.
- [22] Wiberg, K., Tetrahedron, **24** (1968) 1083.
- [23] Kutznetov, V.I., *Theory of Valency in Progress*, Mir Publ. Moscow (1980), cap. 1.
- [24] Williamson, A., J. Chem. Soc., **4** (1852) 353.
- [25] Kekulé, A., Ann., **101** (1857) 129.
- [26] Kekulé, A., Ann., **104** (1857) 200.
- [27] Couper, A., Phil. Mag., **16** (1858) 104.
- [28] Hoffmann, A.W., *Introduction to Modern Chemistry*, Oxford Univerity Press, London (1865).
- [29] Kekulé, A., Z. Chem., **3** (1867) 214.
- [30] Wichelhaus, G., Ann., suppl. Bd. VI (1868) 257-280.
- [31] Russel, C., *The History of Valency*, Pergamon Press Oxford (1971).
- [32] Ostwald, C.W., *Principles of Chemistry*, Mir Publ. Moscow (1910).
- [33] Armstrong, D.R., Perkins, P.G. e Stewart, J.J.P., J. Chem.Soc. (Dalton) (1973) 838.
- [34] Borisova, N.P. e Semenov, S.G., Vestn. Leningr.Univ., **16** (1973) 119.
- [35] Mundim, K.C., Giambiagi, M. e Giambiagi, M.S., Nvo. Cim. **12D** (1990) 765 em "preprint" CBPF-NF-015/88.
- [36] Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., Gempel, D.R. e C.D. Heymann, C.D., J. him. Phys. **72** (1975) 15.
- [37] Flegg, R.H. e Harcourt, R.D., J. Mol. Structure (THEOCHEM), **164** (1988) 67.
- [38] Fernandez-Alonso, J.I., *Quantum Mechanics of Molecular Conformational*, cap. 2), ed. B. Pullman, Wiley, Bristol (1976).
- [39] Allinger, N.L. e Freiberg, L.A., J. Am. Chem. Soc., **82** (1962) 370.
- [40] Allinger, N.L. e Hu, S.E., J. Org. Chem., **27** (1962) 3412.
- [41] Eliel, E.L. e Schroeter, S.H., J. Am. Chem. Soc., **87** (1965) 5031.
- [42] Bentruide, W.G., Yee, K.C., Bertrande, R.D. e Grant, D.M., J. Am. Chem. Soc., **93** (1971) 797.
- [43] Matsuura, H., Hiraishi, M. e Miyazawa, T., Spectrochim. Acta, **28A** (1972) 2299.
- [44] Durig, J.R., Hardin, J.A., Phan, H.V. e Little, T.S., Spectrochim. Acta, **45A** (1989) 1239.
- [45] Mido, Y. Mizuno, H., Suzuki, T. e Okuno, T., Spectrochim. Acta, **42A** (1986) 807.
- [46] Dempster, A.B., Price, K. e Sheppard, N., Spectrochim. Acta, **27A** (1971) 1563.
- [47] Gaufes, R. e Roup, P., J. Mol. Struct., **10** (1971) 295.
- [48] Benedetti, E. e Cecilli, P., Spectrochim. Acta, **28A** (1972) 1007.
- [49] Shimanouchi, T. e Abe, Y., J. Polymer Sci., **26A** (1968) 1419.
- [50] Kojina, T., J. Phys. Soc. Japan, **18** (1963) 364.
- [51] Kojima, T., J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960) 1264.
- [52] Orville-Thomas, W.J., *Internal Rotation in Molecules*, Wiley, New York (1974).
- [53] Pitzer, R.M., J. Chem. Phys., **39** (1963) 1995.
- [54] Wiberg, K.B. e Murcko, M.A., J. Am. Chem. Soc., **110** (1988) 8029.
- [55] Clementi, E. e Davis, D.R., J. Chem. Phys., **45** (1966) 2593.
- [56] Pedersen, L. e Morokuma, K., J. Chem. Phys., **46** (1967) 3941.
- [57] Fink, W.H. e Allen, L.C., J. Chem. Phys., **46** (1967) 2261.
- [58] Fink, W.H. e Allen, L.C., J. Chem. Phys., **46** (1967) 2276.
- [59] Palke, W. e Pitzer, R.M., J. Chem. Phys., **46** (1967) 3948.
- [60] Veillard, A., Theoret. Chim. Acta, **5** (1966) 413.
- [61] Fink, W.H., Pan, D.C e Allen, L.C., J. Chem. Phys., **47** (1967) 895.
- [62] Wagner, E.L., Theoret. Chim. Acta, **23** (1971) 115.
- [63] Veillard, A., Theoret. Chim. Acta, **18** (1970) 21.
- [64] Hehre, W.J. Radom, L., Schleyer, P.v.R. e Pople, J.A., *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, (pag.261) John Willey & Sons, N. York (1986).
- [65] Payne, W.J. e Allen, L.C., em *Modern Theoretical Chemistry*, H.F. Shaffer III (vol.4, cap.2), Plenum Press, New York (1977).
- [66] Cremer, D., J. Chem. Phys., **69** (1978) 4440.
- [67] Block, R. e Jansen, L., J. Chem. Phys., **82** (1985) 3322.
- [68] Bair, R.A. e Goddard III, W.A., J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 2719.
- [69] Otto, P. e Ladik, J., Int. J. Quantum Chem., **22** (1982) 169.
- [70] Rios, M.A. e Rodriguez, J., J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **204** (1990) 137.
- [71] Pedrosa, M.S., *Tese de mestrado* - UnB Brasília (1987)
- [72] Sieiro, C., Fernandez-Alonso, J.I. e Gonzalez-Diaz, Anal. Quim., **71** (1975) 462.

- [73] Gordon, M.S. e Neubauer, L., J. Am. Chem. Soc., **96** (1974) 5690.
- [74] Rauk, A., Andose, J.D., Frick, W.G., Tang, R. e Mislow, K., J. Am. Chem. Soc., **93** (1971) 6507.
- [75] Fischer, H. e Kollmar, H., Theoret. Chim. Acta, **16** (1970) 163.
- [76] Allen, L.C., Chem. Phys. Letter, **2** (1968) 597.
- [77] Leibovici, C., J. Mol. Struct., **10** (1971) 333.
- [78] Robinet, G., Crasnier, F., Labarre, J.-F. e Leibovici, C., Theoret. Chim. Acta, **25** (1972) 259.
- [79] Robinet, G., Leibovici, C., e Labarre, J.-F., Chem. Phys. Lett., **15** (1972) 90.
- [80] Crasnier, F., Labarre, J.-F. e Leibovici, C., J. Mol. Struct., **14** (1972) 405.
- [81] Robinet, G., Leibovici, C., e Labarre, J.-F., Theoret. Chim. Acta, **26** (1972) 257.
- [82] Leibovici, C., J. Mol. Struct., **18** (1973) 303.
- [83] Koehler, H.J., Z. Chem., **13** (1973) 157.
- [84] Koehler, H.J., Z. Chem., **12** (1972) 196.
- [85] Mundim, K.C. e Mundim, M.S.P., CBPF-NF-052/93
- [86] Gordon, M.S., J. Am. Chem. Soc., **91** (1969) 3122.
- [87] Clementi, E. e Popkie, H., J. Chem. Phys., **57** (1972) 4870.
- [88] Corongiu, G. e Clementi, E., Gazzeta Chim. Italiana, **108** (1978) 273.
- [89] Musso, G.F. e Magnasco, V., Chem. Phys. Letters, **23** (1973) 79.
- [90] Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., e Mundim, K.C., Struct. Chem., **1** (1990) 423.
- [91] Mundim, K.C. e Laforgue, A., C.R. Acad. Sci. Paris, t.312-II (1991) 1419-1424
- [92] Mundim, K.C. e Pires, J.M., QCPE Bull. 8 (1988) 121.
- [93] Mundim, K.C. e Pires, J.M., J. Mol. Struct. (THEO-CHEM) 282 (1993) 13-14.
- [94] Giambiagi, M., Giambiagi, M.S., e Mundim, K.C., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88(20) (1992) 2995-2999.
- [95] Mundim, K.C., Giambiagi e M., Giambiagi, M.S., J. Phys. Chem., **98-24** (1994) 6118-6119