AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração dos professores Nerilso Bocchi, Elizabeth de Mattos Moraes, Alzir Azevedo Batista, Alberto Nicodemo Senapeschi e Clélia Mara de Paula Marques pela participação nas discussões que forneceram os subsídios para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Botomé, S.P. Humanizar ou domesticar: valores e fatos em educação. Texto escrito para uso interno da disciplina "Psicologia preventiva ou Educação Social"? do curso de Psicologia da Pontífica Universidade Católica de São Paulo, em 1977. Não publicado.

Botomé, S.P. Humanizar ou domesticar: valores e fatos em educação. Universidade Federal de São Carlos, 1978. Não Publicado.

Botomé, S.P. Objetivos comportamentais no ensino: a contribuição da Análise Experimental do Comportamento. Tese de Doutoramento apresentada ao Instituto de Psicologia da Universidade de São Paulo, 1981. Não publicado.

Botomé, S.P.; Gonçalves, C.M.C.; Miranda, A.M.M.; Silva, E.B.N.; Cardoso, D.R.; Ubeda, E.M.L.; Silva, E.; Pedrazzani, J.C.; Naganuma, M.; Ogasawara, M.; De Rose, T.M.S.; Franco, W. Uma análise das condições necessárias para propor objetivos de ensino nas disciplinas do curso de Enfermagem. *Ciência e Cultura (Resumos)*, 1979, 31 (7) p. 131.

Botomé, S.P. e Souza, D.G. Uma estratégia de ensino para um curso de especialização em análise e programação de condições de ensino para professores universitários. *Ciência e Cultura* (Suplemento), 1981, 33 (7), p. 819.

Mager, R.F. A *formulação de objetivos de ensino.* Porto Alegre: Ed. Globo, 1976.

Pauling, L. *General Chemistry.* San Francisco: W.H. Freeman and Gompany, 1974 (1ª edição).

Postman, N. e Weingartner, C. *Contestação: nova fórmula de ensino.* Rio de Janeiro: Ed. Expressão e Cultura, 1974.

Skinner, B.F. *Tecnologia do Ensino.* São Paulo: Editora Herder e Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.

Vargas, J.S. *Como formular objetivos comportamentais.* São Paulo: Ed. Pedagógica e Universitária, 1974.

EDUCAÇÃO

FUNÇÕES ORTOGONAIS E O MÉTODO DE SCHMIDT

Rogério Custodio

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
C. Postal 6154; 13100 – Campinas (SP)

Um dos teoremas que são comumente abordados em cursos de química quântica é o da ortogonalização das funções de onda. E por motivo de simplicidade, o método geralmente empregado para efetuar tal operação é o método de Schmidt [1]. Este método considera que poderemos obter um conjunto de funções $\{g_1, g_2, \ldots, g_n\} = g$ ortogonais apenas efetuando-se a combinação linear do conjunto de funções $\{f_1, f_2, \ldots, f_n\} = f$ não-ortogonais com os quais representamos nosso sistema em estudo. A determinação dos coeficientes que misturam as funções f são determinadas a partir de duas condições: a ortogonalização e a normalização das funções g. Matematicamente estas duas condições são descritas como:

$$< g_n \mid g_k > = \delta_{n,k} \tag{1}$$

onde o símbolo $<>$ representa a notação de Dirak para a integral sobre todo o espaço do produto de duas funções g_n e g_k e $\delta_{n,k}$ é o delta de Kronecker. Quando $n = k$, estamos com a condição de normalização. Quando $n \neq k$ estamos dizendo que as funções g_n e g_k são ortogonais entre si.

Além desses aspectos comenta-se que a mistura não é feita ao acaso, mas obedece uma pequena regra: a função g_n tem de ser construida por n funções f. Por exemplo,

$$\begin{aligned} g_1 &= a_{11} \cdot f_1 \\ g_2 &= a_{21} \cdot f_1 + a_{22} \cdot f_2 \\ g_3 &= a_{31} \cdot f_1 + a_{32} \cdot f_2 + a_{33} \cdot f_3 \\ &\vdots \\ g_n &= a_{n1} \cdot f_1 + a_{n2} \cdot f_2 + \ldots + a_{nn} \cdot f_n \end{aligned} \tag{2}$$

Finaliza-se a introdução ao método de Schmidt fazendo-se a consideração de que uma função g_n tem que obedecer a eq. (1) para todas as n funções g construidas, ou seja, a função g_n tem que ser ortogonalizada em relação a todas as (n-1) funções g que já foram construidas e ainda ser normalizada. Para sedimentar bem os conceitos e a manipulação o professor geralmente pede ao aluno que ortogonalize um conjunto de funções, por exemplo, de Slater 1s, 2s e 3s. Esta manipulação será mais tediosa quanto maior for o número de orbitais a serem ortogonalizados. Entretanto, se avaliarmos cuidadosamente as condições impostas acima pelo método de Schmidt verificaremos que o processo de determinação dos coeficientes a_{ij} pode ser executado facilmente simplesmente aplicando-se o método de inversão de matrizes. Nosso objetivo aqui será expressar de uma forma mais didática esse processo de avaliação dos coeficientes a_{ij} para um orbital ortogonalizado g_n a partir das funções f não-ortogonais.

Utilizando-se a eq. 1 e substituindo-se sucessivamente as funções g_k representadas nas eq. (2) obteremos um conjunto de n-integrais. Constataremos facilmente que cada uma dessas integrais poderão ser representadas como:

$$< g_n \mid g_k > = a_{kk} \cdot < g_n \mid f_k > = \delta_{n,k} \tag{3}$$

Para o caso em que $n \neq k$ poderemos ter duas soluções para as integrais, $a_{kk} = 0$ ou $< g_n \mid f_k > = 0$. A primeira solução não pode ser aceita e isto pode ser demonstrado através de um exemplo. A função g_1 terá o seu coeficiente $a_{11} = [< f_1 \mid f_1 >]^{-1/2}$. Se ortogonalizarmos agora a função g_2 em relação a g_1 teríamos através da eq. 3 e da nossa primeira solução que $a_{11} = 0$, o que não é possível, visto que nestas condições o orbital g_1 não existiria e sabemos que $a_{11} \neq 0$. Sendo assim, a segunda solução, $< g_n \mid f_k > = 0$, é a solução aceitável e agora, por substituição da função g_n por sua correspondente expansão (eq. 2) teremos uma série de n-equações do tipo:

$$\begin{aligned}
&a_{n1} \cdot S_{11} + a_{n2} \cdot S_{12} + \ldots + a_{nn} \cdot S_{1n} = 0 \\
&a_{n1} \cdot S_{21} + a_{n2} \cdot S_{22} + \ldots + a_{nn} \cdot S_{2n} = 0 \\
&\vdots \\
&a_{n1} \cdot S_{n1} + a_{n2} \cdot S_{n2} + \ldots + a_{nn} \cdot S_{nn} = 1/a_{nn}
\end{aligned} \tag{4}$$

onde $S_{ij} = < f_i \mid f_j >$, são as integrais de recobrimento entre as funções não-ortogonais.

Em têrmos matriciais o conjunto de equações em (4) poderá ser escrito como:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \ldots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \ldots & S_{2n} \\ \vdots & & & \\ S_{n1} & S_{n2} & \ldots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{n1} \\ a_{n2} \\ \vdots \\ a_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1/a_{nn} \end{pmatrix} \tag{5}$$

Invertendo-se a matriz S e multiplicando-se ambos os lados da eq. (5), teremos finalmente que os coeficientes a_{nj} serão iguais a:

$$a_{n1} = \frac{T_{1n}}{a_{nn}}, a_{n2} = \frac{T_{2n}}{a_{nn}}, \ldots, a_{nn}^2 = T_{nn} \tag{6}$$

onde T_{in} são os elementos da última coluna da matriz S invertida.

Os coeficientes da função ortogonal g_n obedecem aos requisitos da ortogonalidade e normalização (eq. 1). Podemos verificar ainda que para a determinação dos coeficientes a_{ni} não precisamos inverter toda a matriz S, mas apenas determinar a última coluna da matriz invertida. Esta manipulação matemática, inversão de matrizes, é freqüentemente ministrada no primeiro ano de graduação, o que não representa nenhum obstáculo para o aluno. Desta forma, a determinação dos coeficientes depende das integrais de recobrimento que podem ser encontradas tabeladas para alguns tipos de funções [2]. Computacionalmente utilizam-se métodos que determinam estes mesmos coeficientes de maneira mais rápida [3].

Alguns cuidados são necessários ao utilizar-se o método de Schmidt de ortogonalização. Na técnica acima, verifica-se que sendo o método dependente da inversão da matriz de recobrimento, devemos evitar situações em que esta matriz seja quase-singular ou singular. Isto incorreria em valores mal definidos para os elementos T_{in}. Esta situação ocorre quando os elementos não-diagonais de S são grandes. Por exemplo, a ortogonalização de duas funções de Slater 2s com os mesmos parâmetros em centros diferentes e muito próximos produz uma matriz S quase singular. Técnicas numéricas tem sido desenvolvidas para evitar os êrros que advém desta situação [4].

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos professores Dr. Y. Takahata e Dr. Y. Hase pelo incentivo e sugestões.

REFERÊNCIAS

1 Frank L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill Book Company, New York, 1968, p. 234.

2 E.A. Boudreaux, L.C. Cusachs & L.D. Dureau, "Numerical Tables of Two-Center Overlap Integrals", W.A. Benjamin, 1970.

3 John P. Lowe, "Quantum Chemistry", Academic Press, New York, 1978, p. 525.

4 D.B. Cook, "Ab Initio Valence Calculations in Chemistry", Butterworth, London, 1974, p. 150.