

ESTRUTURA ELETRÔNICA

INTRODUÇÃO

AO MÉTODO

HARTREE-FOCK

1

1) A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER (AUTOVALORES E AUTOVECTORES)

• EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO:

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$$

$\vec{x}_i \Rightarrow$ COORDENADAS DO ELÉTRON i (SPIN E ESPACIAIS)

$\vec{R}_A \Rightarrow$ COORDENADAS DO NÚCLEO A (ESPACIAIS)

SISTEMA COM N ELÉTRONS E M NÚCLEOS

• OPERADOR HAMILTONIANO (u.a.):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

$\{i, j\} \Rightarrow$ ELÉTRONS
 $\{A, B\} \Rightarrow$ NÚCLEOS

ENERGIA CINÉTICA

ENERGIA POTENCIAL

• OPERADOR LAPLACIANO (COORD. CARTESIANAS):

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

OPERADOR DIFERENCIAL

• $m_A \Rightarrow$ MASSA DO NÚCLEO A

• TERMOS DE ENERGIA CINÉTICA, ATRAÇÃO ELÉTRON-NÚCLEO E REPULSÃO

r_{ij} E $R_{AB} \Rightarrow$ DISTÂNCIA ENTRE i E j OU ENTRE A E B (ESCALAR)

• AUTOFUNÇÕES E AUTOVALORES DE \hat{H} :

$E_i \Rightarrow$ ENERGIA DO ESTADO i (AUTOVALOR)
ESTA ENERGIA É UM NÚMERO REAL (OPER. HERMITIANO)

$\Psi_i \Rightarrow$ FUNÇÃO DE ONDA DO ESTADO i (AUTOFUNÇÃO)

• OBS: TODAS AS PROPRIEDADES OBSERVÁVEIS PODEM SER OBTIDAS ATRAVÉS DA SOLUÇÃO DA EQ. DE SCHRÖDINGER (MOMENTO DE DIPOLO, ENERGIAS DE IONIZAÇÃO E TRANSIÇÃO, ETC). OU SEJA, TEMOS ACESSO À ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SISTEMAS.

1

• APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER:

- OS ELÉTRONS SE MOVEM MUITO MAIS RAPIDAMENTE QUE OS NÚCLEOS, POIS TEM MASSAS MUITO MENORES QUE AS MASSAS DOS NÚCLEOS. DESTA FORMA, PODEMOS ASSUMIR QUE OS NÚCLEOS ESTÃO FIXOS NO ESPAÇO E OS ELÉTRONS SE DESLOCAM AO REDOR DESTES NÚCLEOS.

SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS:

$$\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = \underbrace{\Psi_{el,i}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)}_{\text{ELECTRONS}} \cdot \underbrace{\Psi_{NUC,i}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)}_{\text{NUCLEI}}$$

• HAMILTONIANO ELETRÔNICO (\hat{H}_{el}):

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

CONSTANTE QUANDO OS NÚCLEOS ESTÃO FIXOS

• COMO OS NÚCLEOS SÃO ASSUMIDOS COMO ESTACIONÁRIOS, SUA ENERGIA CINÉTICA É DESPREZADA. ASSIM:

$$\hat{H} \approx \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} = \hat{H}_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}\Psi \cdot cte = cte \cdot E_{TOT} \cdot \Psi$$

• DIVIDINDO POR $\Psi_{NUC,i}$:

$$\hat{H} \Psi_{el,i} = E_{TOT,i} \Psi_{el,i}$$

CONSTANTE QUANDO OS NÚCLEOS ESTÃO FIXOS

VOLTA ANEXO I

COMPLEXO CONJUGADO ($i \rightarrow -i$)

$$(\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN}) \Psi_{el,i} = E_{TOT,i} \Psi_{el,i}$$

• MULTIPLICANDO À ESQUERDA POR $\Psi_{el,i}^*$ EM TODO O ESPAÇO (COORDENADAS ELETRÔNICAS):

$$\int \Psi_{el,i}^* \hat{H}_{el} \Psi_{el,i} d\vec{r} + \int \Psi_{el,i}^* \hat{V}_{NN} \Psi_{el,i} d\vec{r} = E_{TOT,i} \int \Psi_{el,i}^* \Psi_{el,i} d\vec{r} \quad (1)$$

• PARA FUNÇÃO NORMALIZADA: $\int \Psi_{el,i}^* \Psi_{el,i} d\vec{r} = 1$. ALÉM DISTO, $\Psi_{el,i}$ NÃO É FUNÇÃO EXPLÍCITA DAS COORDENADAS NUCLEARES.

INTEGRAL MÚLTIPLA $\Rightarrow \int f d\vec{r} = \int \dots \int f d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2)$

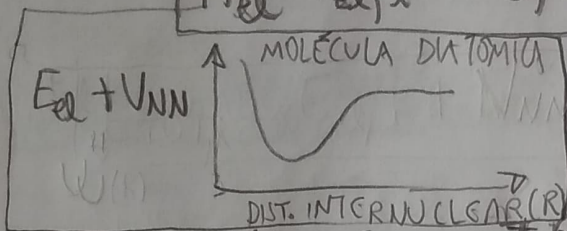
• ENTÃO:

$$E_{TOT,i} = \int \Psi_{el,i}^* \hat{H}_{el} \Psi_{el,i} d\tau + \hat{V}_{NN} \int \Psi_{el,i}^* \Psi_{el,i} d\tau \quad (1)$$

$$E_{TOT,i} = E_{el,i} + V_{NN} = E_{el,i} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

- E_{TOT} = D SOMA DA ENERGIA ELETRÔNICA COM A REPULSÃO NUCLEAR
- OU SEJA:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el,i} = E_{el,i} \Psi_{el,i}$$



CADA ARRANJO DOS NÚCLEOS NOS FORNECE V_{NN} E $E_{el,i}$ PARA TODOS OS ESTADOS i

• SO VAMOS TRATAR O PROBLEMA ELETRÔNICO. ENTÃO, VAMOS IGNORAR O ÍNDICE "el" A PARTIR DESTA MOMENTO.

• A FUNÇÃO DE ONDA NÃO É OBSERVÁVEL, ISTO É, NÃO TEM SIGNIFICADO FÍSICO POIS NÃO PODE SER MEDIDA EXPERIMENTALMENTE. PORÉM, O QUADRADO DO MÓDULO DESTA FUNÇÃO É OBSERVÁVEL.

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \Psi^* \Psi d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

DESTA FORMA,

ET A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR OS ELÉTRONS 1, 2, ..., N NOS ELEMENTOS DE VOLUME INFINITESIMAS $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N$, RESPECTIVAMENTE.

• ENTÃO, INTEGRANDO EM TODO O ESPAÇO:

$$\int \dots \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1$$

$\Psi \Rightarrow$ FUNÇÃO NORMALIZADA

• OU AINDA, EM NOTAÇÃO RESUMIDA: $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

SIMETRIA E ANTISIMETRIA

• OPERADOR DE PERMUTAÇÃO (\hat{P}_{ij}):

$\hat{P}_{ij} \Rightarrow$ TROCA AS COORDENADAS DAS PARTÍCULAS $i \in j$.

$\hat{P}_{ij} \Psi = p \Psi$ Ψ É AUTOVALOR DO OPERADOR DE PERMUTAÇÃO
 Ψ É AUTO FUNÇÃO DO OPERADOR DE PERMUTAÇÃO

$$(\hat{P}_{12})^2 \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \hat{P}_{12} (\hat{P}_{12} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N))$$

$$= \hat{P}_{12} (\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)) = \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = p^2 \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

$\hat{P}_{ij} - \hat{P}_{ij} \hat{H} = 0$

• O OPERADOR DE PERMUTAÇÃO COMUTA COM O OPERADOR HAMILTONIANO. ENTÃO, AS AUTOFUNÇÕES DO OPERADOR HAMILTONIANO DEVEM SER TAMBÉM AUTO FUNÇÕES DO OPERADOR DE PERMUTAÇÃO.

$$(\hat{P}_{12})^2 \Psi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = p^2 \Psi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

A APLICAÇÃO DO OPERADOR DE PERMUTAÇÃO DUAS VEZES RETORNA A MESMA FUNÇÃO DE ONDA INICIAL

ENTÃO $p^2 = 1$ E $p = \sqrt{1} = \pm 1$

• ASSIM, HÁ 2 TIPOS DE PARTÍCULAS (\hat{P}_{ij}):

- BÓSONS $p = +1$ $\Psi \Rightarrow$ SIMÉTRICA
- FÉRMIONS $p = -1$ $\Psi \Rightarrow$ ANTISIMÉTRICA

- BÓSONS: SPIN INTEIRO (FÓTONS, CERTOS NÚCLEOS, ${}^4\text{He}$, etc)
- FÉRMIONS: SPIN FRAÇÃOÁRIO (ELÉTRONS)

• OU SEJA, AS FUNÇÕES DE ONDA Ψ_{el} DEVEM SER ANTISIMÉTRICAS

${}^4\text{He} \Rightarrow$ 2 PRÓTONS, 2 NÊUTRONS E 2 ELÉTRONS (4)

2) MÉTODO VARIACIONAL

- A RESOLUÇÃO EXATA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER SO É POSSÍVEL EM POUCOS CASOS, ISTO É, EM SISTEMAS MONOELETRÔNICOS (EX: H, He⁺, H₂⁺, etc)
- HÁ A NECESSIDADE DE MÉTODOS APROXIMADOS PARA TRATAR SISTEMAS COM PARTÍCULAS INTERAGENTES COMO SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS (PROBLEMA DE MUITOS CORPOS INTERAGENTES)
- MÉTODO VARIACIONAL:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad (1)$$

$$E_0 = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau$$

$$\hat{H} \psi_0 = E_0 \psi_0$$

$\phi \Rightarrow$ FUNÇÃO TENTATIVA (NORMALIZADA)

$E_0 \Rightarrow$ MENOR AUTOVALOR DE \hat{H}

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad \leftarrow \text{PARA CADA ESTADO } i$$

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad \begin{cases} \delta_{ij} = 1 \text{ (} i=j \text{)} \\ \delta_{ij} = 0 \text{ (} i \neq j \text{)} \end{cases}$$

• PROVA:

1) EXPANDIMOS ϕ EM TERMOS DO CONJUNTO COMPLETO E DE AUTOFUNÇÕES DE \hat{H} :

$$\phi = \sum_i a_i \psi_i \quad (2)$$

ORTONORMAL
QUALQUER PROBLEMA QUE OBEDECE AS MESMAS CONDIÇÕES DE CONTORNO PODE SER EXPANDIDO EM TERMOS DESTES CONJUNTO COMPLETO

2) SUBSTITUINDO (2) EM (1):

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_i a_i^* \psi_i^* \hat{H} \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_i a_i^* \psi_i^* \sum_j a_j \hat{H} \psi_j d\tau$$

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_i a_i^* \psi_i^* \sum_j a_j E_j \psi_j d\tau = \sum_i a_i^* \sum_j a_j E_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

• i PRECISA SER IGUAL A j , SENÃO A INTEGRAL É NULA: POIS, QUANDO $i=j$, $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 1$.

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_i |a_i|^2 E_i \quad (5)$$

• SABEMOS QUE:

$$E_i \geq E_0 \text{ (MENOR AUTOVALOR)}$$

• COMO $|a_i|^2$ NÃO PODE SER NEGATIVO:

$$\boxed{E_i |a_i|^2 \geq E_0 |a_i|^2} \text{ PARA QUALQUER } i$$

• ENTÃO:

$$\sum_i E_i |a_i|^2 \geq \sum_i E_0 |a_i|^2$$

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \sum_i |a_i|^2$$

• MAS $\sum_i |a_i|^2 = 1$ PARA

$$\boxed{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0}$$

FUNÇÃO NORMALIZADA:

$$1 = \int \phi^* \phi d\tau$$

$$1 = \int \sum_i a_i^* \psi_i^* \sum_j a_j \psi_j d\tau$$

$$1 = \sum_i a_i^* \sum_j a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau \quad \textcircled{1}$$

$$1 = \sum_i a_i^* a_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau$$

$$\boxed{1 = \sum_i |a_i|^2}$$

$$\textcircled{\bullet} \boxed{\hat{H}\phi \neq E\phi}$$

OBS: UMA FUNÇÃO NÃO SERÁ

TENTATIVA AUTO FUNÇÃO DO OPERADOR

HAMILTONIANO:

$\psi_i \Rightarrow$ AUTOFUNÇÕES DE \hat{H}

$$\boxed{\phi = \sum_i a_i \psi_i}$$

$$\hat{H}\phi = \hat{H} \sum_i a_i \psi_i = \sum_i a_i \hat{H}\psi_i = \sum_i a_i E_i \psi_i \neq E\phi$$

VEJA QUE SE OS AUTOVALORES E_i FOREM DIFERENTES NÃO OBTÉMOS NOVAMENTE A FUNÇÃO ϕ ORIGINAL.

AVISO I:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el,i} + V_{NN} \Psi_{el,i} = E_{TOT,i} \Psi_{el,i}$$

$V_{NN} = \text{D CTE}$

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el,i} = (E_{TOT,i} - V_{NN}) \Psi_{el,i}$$

$$\boxed{\hat{H}_{el} \Psi_{el,i} = E_{el,i} \Psi_{el,i}}$$

• MULTIP. À ESP. POR $\Psi_{el,i}^*$ E INTEGRANDO EM TODO O ESPAÇO (COORDENADAS ELETRÔNICAS):

$$\int \Psi_{el,i}^* \hat{H}_{el} \Psi_{el,i} d\tau = \int \Psi_{el,i}^* E_{el,i} \Psi_{el,i} d\tau$$

\Downarrow

$$\int \Psi_{el,i}^* \Psi_{el,i} d\tau \cdot E_{el,i}$$

$$\boxed{\langle \Psi_{el,i} | \hat{H}_{el} | \Psi_{el,i} \rangle = E_{el,i}}$$

PARA $\Psi_{el,i}$ NORMALIZADA

• $\Psi_{el,i}$ NÃO É FUNÇÃO EXPLÍCITA DAS COORDENADAS NUCLEARES, MAS APRESENTA UMA DEPENDÊNCIA PARA MÉTRICA DESTAS COORDENADAS

$\vec{x} \Rightarrow$ (CONJ. DAS COORD. ELETRÔNICAS)
 $\vec{R} \Rightarrow$ (CONJ. DAS COORD. NUCLEARES)

$$\boxed{\Psi_{el,i} = \Psi_{el,i}(\vec{x}; \vec{R})}$$

$\int f d\tau$ É GERALMENTE UMA INTEGRAL MÚLTIPLA

$$d\vec{x}_i = dx_i dy_i dz_i ds_i$$

$$\boxed{\int f d\tau = \iint \dots \int f d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N}$$