

3) FUNCIONAIS

(2)

NOTAÇÃO DE DIRAC

• VALOR MÉDIO DE DE PROPRIEDADES OBSERVÁVEIS:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \phi^* \hat{O} \phi d\vec{r} = \int \dots \int \phi^* \hat{O} \phi d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \phi | \hat{O} | \phi \rangle$$

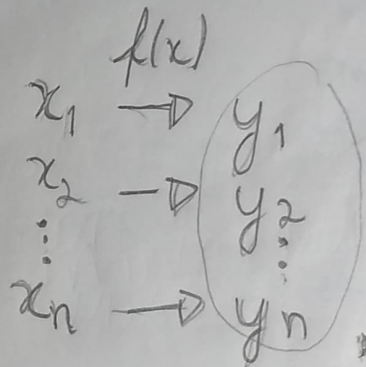
(1)

$\phi \Rightarrow$  FUNÇÃO TENTATIVA (NORMALIZADA)

•  $\langle \hat{O} \rangle$  É UM FUNCIONAL DE  $\phi$ . PARA CADA FUNÇÃO  $\phi$  TEREMOS UM VALOR PARA  $\langle \hat{O} \rangle$ .

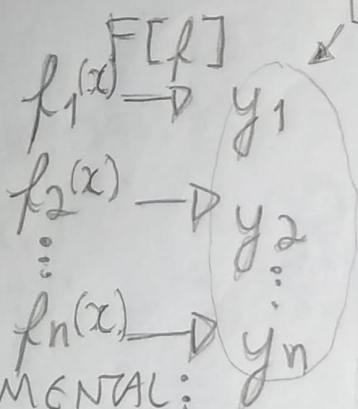
• FUNCIONAL: FUNÇÃO CUJO ARGUMENTO É UMA FUNÇÃO.

FUNÇÃO:  $f(x) = y$



NÚMEROS

FUNCIONAL:  $F[f(x)] = y$



EX: VEA QUE UMA INTEGRAL É UM FUNCIONAL

• ENTÃO, PARA O ESTADO FUNDAMENTAL: (NUMA GEOMETRIA FIXA  $\Rightarrow V_{NN} = CTE$ )

$$E_0 = \min_{\phi} E[\phi] = \min_{\phi} \langle \phi | \hat{T} + \hat{V}_{NE} + \hat{V}_{EE} | \phi \rangle$$

OPERADORES:  
 $\hat{T} \Rightarrow$  ENERGIA CINÉTICA DOS ELÉTRONS  
 $\hat{V}_{NE} \Rightarrow$  ATRAÇÃO ELÉTRON-NÚCLEO  
 $\hat{V}_{EE} \Rightarrow$  REPULSÃO ELÉTRON-ELETRON (1)

$\psi$  DEVE SATISFAZER CERTAS CONDIÇÕES (ANTISIMÉTRICA, CONTÍNUA, MONOVALORADA E QUAD. INT.)

• VEJA QUE:

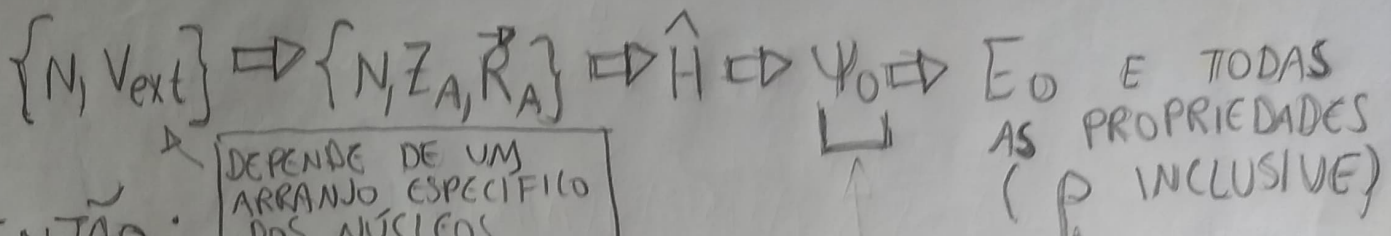
1) CONHECEMOS  $N$  E  $V_{ext}$ :

$N$  = NÚMERO DE ELÉTRONS

$V_{ext}$  = POTENCIAL EXTERNO AOS ELÉTRONS (POTENCIAL GERADO PELOS NÚCLEOS E) (OUTROS TERMOS, QUANDO HOUVEREM)

2) PODEMOS, EM PRINCÍPIO, ENCONTRAR  $\psi_0$  E TODAS AS PROPRIEDADES OBSERVÁVEIS:

OBSERVÁVEIS:  $\hat{H} \psi_0 = E_0 \psi_0$      $\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi_0 | \hat{O} | \psi_0 \rangle$



• ENTÃO: DEPENDE DE UM ARRANJO ESPECÍFICO DOS NÚCLEOS

$E_0 = E [N, V_{ext}]$

4) MÉTODO HARTREE - FOCK

VEJA QUE O CONHECIMENTO DE  $\hat{H}$  TAMBÉM NOS FORNECE AS PROPS. DE ESTADOS EXCITADOS

• A FUNÇÃO DE ONDA E- APROXIMADA POR MEIO DE UM DETERMINANTE DE FUNÇÕES MONOELETRÔNICAS (SPIN-ORBITAIS):

$\chi \rightarrow \psi_i$

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

VEJA QUE PERMUTAR 2 ELÉTRONS CORRESPONDE A TROCAR DE LUGAR 2 LINHAS DO DETERMINANTE

• OU AINDA:

$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N) \}$

ELÉTRONS INDISTINGUÍVEIS

$\phi_0 = \psi$  ANTISIMÉTRICA

NOTAÇÃO:

$\vec{X}_i$   $\Rightarrow$  COORDENADAS ESPACIAIS E DE SPIN DO  
ELÉTRON  $i$

$\vec{r}_i$   $\Rightarrow$  COORDENADAS ESPACIAIS DO ELÉTRON  $i$

$S_i$   $\Rightarrow$  COORDENADAS DE SPIN DO ELÉTRON  $i$

$\chi_i(\vec{x}_1) \Rightarrow$  SPIN-ORBITAIS (NORMALMENTE ORTONORMAIS)  
 $\int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$

$\chi_i(\vec{x}_1) = \underbrace{f_i(\vec{r}_1)}_{\text{PARTE ESPACIAL}} \underbrace{\sigma_i(s_1)}_{\text{FUNÇÃO DE SPIN}}$

$\sigma = \alpha, \beta$

DELTA DE KRONECKER  
 $\delta_{ij} = 1 \quad i=j$   
 $\delta_{ij} = 0 \quad i \neq j$

NENHUMA FORMA ESPECÍFICA É ATRIBUÍDA

• PROPRIEDADES DAS FUNÇÕES DE SPIN (ORTONORMALIDADE):

$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$

• CALCULANDO O VALOR DA ENERGIA PARTINDO DO DETERMINANTE DE SLATER:

$E_{HF} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  (REGRAS DE SLATER - CONDON)

$E_{HF} = \sum_i \langle \chi_i(\vec{x}_1) | \hat{h}(\vec{x}_1) | \chi_i(\vec{x}_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left[ \langle \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) \rangle - \langle \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_2) \rangle \right]$

INTEGRAL DE COULOMB  $\Rightarrow J_{ij}$

INTEGRAL DE TROCA  $\Rightarrow K_{ij}$

2

$\hat{h}(\vec{x}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$

$\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k \chi_l \rangle = \iint \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$

• ENTÃO:

$E_{HF} = E[\{\chi_i\}]$   
 FUNCIONAL DO CONJUNTO DOS  $\chi_i$

USANDO O TEOREMA VARIACIONAL PARA ENCONTRAR A FORMA DOS ORBITAIS, MANTENDO A ORTONORMALIDADE:

AUTOVALOR E AUTOFUNÇÃO DE  $\hat{F}$

$\hat{F}(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\vec{x}_1) \quad i = 1, 2, \dots, N$

3

• SISTEMA DE N EQUAÇÕES ACOPLADAS. MULTIPLICADORES DE LAGRANGE, ISTO É ENERGIAS ORBITAIS (TEOREMA DE KOOPMANS) E ENERGIAS DE IONIZAÇÃO

3

ORBITAIS CANÔNICOS

$$\hat{H}(\vec{X}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{HF}(\vec{X}_1)$$

ONDE  $V_{HF}(\vec{X}_1)$  É O POTENCIAL REPULSIVO MÉDIO EXPERIMENTADO PELO ELÉTRON 1 DEVIDO AOS OUTROS (N-1) ELÉTRONS.  $V_{HF}(\vec{X}_1)$  É UM OPERADOR DE UM ELÉTRON:

$$V_{HF}(\vec{X}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{X}_1) - \hat{K}_j(\vec{X}_1))$$

• OPERADOR DE COULOMB:

$$\hat{J}_j(\vec{X}_1) \chi_i(\vec{X}_1) = \left[ \int \chi_j^*(\vec{X}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{X}_2) d\vec{X}_2 \right] \cdot \chi_i(\vec{X}_1)$$

OPERADOR LOCAL:

O RESULTADO DE UM OPERADOR LOCAL SOBRE  $\chi_i$  DEPENDE SOMENTE DO VALOR DE  $\chi_i(\vec{X}_1)$  NO PONTO  $\vec{X}_1$

Ex:

$\int \chi_j^* \chi_j d\vec{X}_2 \Rightarrow$  OPERADOR LOCAL

$\int \chi_j^* \chi_i d\vec{X}_2 \Rightarrow$  OPERADOR NÃO-LOCAL

• OPERADOR DE TROCA:

$$* \hat{K}_j(\vec{X}_1) \chi_i(\vec{X}_1) = \left[ \int \chi_j^*(\vec{X}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{X}_2) d\vec{X}_2 \right] \cdot \chi_j(\vec{X}_1)$$

OPERADOR NÃO-LOCAL:

O RESULTADO DE UM OPERADOR NÃO-LOCAL SOBRE  $\chi_i$  DEPENDE DO VALOR DE  $\chi_i$  EM TODOS OS PONTOS DO ESPAÇO (NÃO SOMENTE  $\vec{X}_1$ ). ISTO OCORRE POR CONTA DA INTEGRAL.

\* SO PARA ELÉTRONS DE DIFERENTE DE ZEROS MESMO SPIN. (4)

- OBSERVE QUE, NA EQ. (2),  $\lambda = j$  É PERMITIDO. ENTÃO:

$$J_{ii} = \langle \chi_i(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_2) \rangle$$

REPRESENTA A INTERAÇÃO DE  
 1 ELÉTRON COM SIGO MESMO.  
 É UM TERMO NÃO - FÍSICO.

- PORÉM, TAMBÉM TEMOS:

$$K_{ii} = \langle \chi_i(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_1) \rangle$$

- DESTA FORMA, A AUTO-INTERAÇÃO SE CANCELA EXATAMENTE NO MÉTODO HARTREE-FOCK POIS:  $J_{ii} - K_{ii} = 0$

- OBSERVE QUE OS OPERADORES DE FOCK ( $\hat{P}(\vec{x}_1)$ ) DEPENDEM DOS SPIN-ORBITAIS, QUE SÃO ENCONTRADOS DURANTE O PROCEDIMENTO. SENDO ASSIM, ESTAS EQUAÇÕES DEVEM SER RESOLVIDAS DE MANEIRA AUTOCONSISTENTE.

# MÉTODO AUTO CONSISTENTE:

- ① ESCOLHE-SE UMA FORMA PARA CADA UM DOS SPIN-ORBITAIS ( $\chi_i$ )
- ② DETERMINA-SE OS OPERADORES DE COULOMB ( $\hat{J}_i$ ) E TROCA ( $\hat{K}_i$ )
- ③ RESOLVE-SE A EQ. ③ ISTO É, ENCONTRAM-SE NOVOS CONJUNTOS  $\{\epsilon_i\}$  E  $\{\chi_i\}$
- ④ USA-SE OS NOVOS SPIN-ORBITAIS ( $\chi_i$ ) NA ETAPA ② ATÉ ATINGIR A AUTO CONSISTÊNCIA (EX: ATÉ QUE AS ENERGIAS  $\epsilon_i$  NÃO SE ALTEREM SIGNIFICATIVAMENTE)

FUNÇÕES DE BASE  
(STFs ou GTFs)

⇓

EXPANSÃO DOS SPIN-ORBITAIS

$$\chi_i(\vec{r}_1) = \sum_j c_{ji} b_j(\vec{r}_1)$$

PARTE ESPACIAL DOS SPIN-ORBITAIS (PARA DEFINIR UM CONJUNTO DE COEFICIENTES  $\{c_{ji}\}$  PRECISAMOS DO

## CORRELAÇÃO ELETROÔNICA:

CI  $\Psi_0 = c_0 \Phi_0 + \sum_a \sum_r c_a^r \phi_a^r + \frac{1}{4} \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s c_{ab}^{rs} \phi_{ab}^{rs} + \dots$  ⑥