

• ESTABELECE A EXISTÊNCIA DE UM PRINCÍPIO VARIACIONAL EM TERMOS DA DENSIDADE ELETRÔNICA

$$E_0 = E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]$$

$\tilde{\rho} \Rightarrow$ DENSIDADE TENTATIVA QUE SATISFAZ CONDIÇÕES COMO $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ E ESTA ASSOCIADA COM ALGUM POTENCIAL EXTERNO.

PROVA:

• VIMOS QUE $\tilde{\rho}(\vec{r}) \rightarrow \tilde{v}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \tilde{\psi}$

$$\hat{H}\tilde{\psi} = \tilde{E}\tilde{\psi}$$

① VAMOS USAR $\tilde{\psi}$ NA INTEGRAL VARIACIONAL PARA O HAMILTONIANO GERADO A PARTIR DO VERDADEIRO POTENCIAL EXTERNO, $v(\vec{r})$:

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}$$

ENTÃO: $\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ E

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$$

$$T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \geq T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0]$$

OBS: ESTE TEOREMA SO É RIGOROSAMENTE SEGUIDO QUANDO SE CONHECEM AS FORMAS EXATAS DE TODOS OS FUNCIONAIS.

EX: ATOMO DE HIDROGÊNIO
 $E_{EXATA} = -0,5$ Hartree

- HF/cc-pV5Z: -0,499995 Hartree
- B3LYP/cc-pV5Z: -0,502428 Hartree
- BPV91/cc-pV5Z: -0,504222 Hartree (1)

EQUAÇÕES / KOHN-SHAM

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r})$$

O FUNCIONAL UNIVERSAL EXATO, $F[\rho]$, NÃO É CONHECIDO, SENDO ASSIM, É NECESSÁRIO DESENVOLVER UMA APROXIMAÇÃO RAZOÁVEL PARA ESTE FUNCIONAL. ISTO FOI REALIZADO NO TRABALHO DE KOHN E SHAM DE 1965.

1. ORBITAIS DE REFERÊNCIA DO SISTEMA DE NÃO-INTERAGENTES PARTÍCULAS

VAMOS CONSIDERAR UM SISTEMA DE ELÉTRONS NÃO-INTERAGENTES SUJEITOS AO POTENCIAL $V_S(\vec{r}^D)$:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^N V_S(\vec{r}_j^D)$$

NESTE CASO O HAMILTONIANO É DADO POR UMA SOMA DE OPERADORES DE 1 ELÉTRON

A AUTOFUNÇÃO DESTES PROBLEMA É UM DETERMINANTE DE SLATER DE SPIN-ORBITAIS ψ_i (EX: EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK):

$$\langle H \rangle_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

NOTE QUE O DETERMINANTE NÃO É AUTO-FUNÇÃO DE \hat{H} DO SISTEMA REAL

QUE SATISFAZEM AS N EQUAÇÕES ACOPLADAS:

$$\hat{f}_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1)$$

VEJA ANEXO I

ONDE $\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S(\vec{r}_i^D)$ E ϵ_i É UMA CONSTANTE

ASSIM:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i \quad (2)$$

SOMATÓRIOS SOBRE OS N SPIN-ORBITAIS OCUPADOS

ANEXO I

$$E = \langle \Theta_S | \sum_i^N \hat{f}_i | \Theta_S \rangle$$

$$E = N \langle \Theta_S | \hat{f}_1 | \Theta_S \rangle \quad (\text{ELÉTRONS INDISTINGUÍVEIS})$$

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{f}_1 | \psi_i \rangle \quad (\text{REGRAS DE SLATER - CONDON})$$

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | v_S(r) | \psi_i \rangle = T + V$$

RESTRIÇÃO: $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ (SPIN-ORBITAIS ORTONORMAIS)
MULTIPLICADORES DE LAGRANGE

PARA SPIN-ORBITAIS CANÔNICOS

$$L = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{f}_1 | \psi_i \rangle - \sum_i \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)$$

0 \Rightarrow QUANDO $\{\psi_i\}$ É ORTONORMAL

VARIANDO A FORMA DE TODOS OS SPIN-ORBITAIS

$$\delta L = \sum_{i=1}^N \langle \delta \psi_i | \hat{f}_1 | \psi_i \rangle - \sum_i \epsilon_i \langle \delta \psi_i | \psi_i \rangle + \underbrace{\text{COMP. CONJUGADO}}_{\sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{f}_1 | \delta \psi_i \rangle - \sum_i \epsilon_i \langle \psi_i | \delta \psi_i \rangle} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \langle \delta \psi_i | \hat{f}_1 - \epsilon_i | \psi_i \rangle + \text{COMP. CONJUGADO} = 0$$

MAS $\delta \psi_i$ É ARBITRÁRIO. ENTÃO:

$$\hat{f}_1 \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

ASSIM, A DENSIDADE ELETRÔNICA ρ_s É DADA POR:

$$\rho_s(\vec{r}^D) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^1(\vec{r}^D)|^2$$

ONDE O SOMATORIO É CONDUZIDO EM TERMOS DAS PARTES ESPACIAIS DE TODOS OS ORBITAIS OCUPADOS OS SPIN-PROBLEMA FORCANDO SER IGUAL À DENSIDADE DO ESTADO REAL DE NOSSO SISTEMA INTERAGENTES, ρ_0 :

$$\rho_s(\vec{r}^D) = \rho_0(\vec{r}^D)$$

~~UMA FORMA~~

DESTA FORMA, DEVEMOS ENCONTRAR UMA EXPRESSÃO PARA v_s ADEQUADA PARA ISTO.

PARA O SISTEMA INTERAGENTE É POSSÍVEL ESCREVER:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1^D) \rho(\vec{r}_2^D)}{r_{12}} d\vec{r}_1^D d\vec{r}_2^D$$

ENERGIA CINÉTICA DOS ELÉTRONS NÃO-INTERAGENTES TERMO CLÁSSICO DE REPULSÃO INTERELETRÔNICA ENERGIA DE TROCA-CORRELAÇÃO

ENTÃO:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \text{ PORÉM,}$$

E_{xc} AGORA CONTÉM CONTRIBUIÇÕES DE TROCA — CORRELAÇÃO E CORREÇÕES PARA AUTO-INTERAÇÃO E PARA A ENERGIA CINÉTICA.

• OBSERVE QUE:

$T[\rho] \neq T_s[\rho]$ MESMO QUANDO DENSIDADES IDÊNTICAS SÃO CONSIDERADAS, OU SEJA, O FUNCIONAL EXATO $T[\rho]$ NÃO É CONHECIDO. (3)

DESTA FORMA, PARA O SISTEMA REAL (COM ELÉTRONS INTERAGENTES): ESTE TERMO É CONHECIDO DE FORMA EXATA

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ne}[\rho]$$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

MAS $\rho = \rho_S$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{|\psi_i^1(\vec{r}_1)|^2}{r_{12}} \frac{|\psi_j^1(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$+ \sum_{i=1}^N \int v_{xc}(\vec{r}) |\psi_i^1(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int v(\vec{r}) |\psi_i^1(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

$\psi_i^1 \Rightarrow$ PARTE ESPACIAL

NO CASO DESTE TERMO É INDEPENDENTE ESCRIVER A EXPRESSÃO EM TERMOS DE SUAS PARTES SPIN-ORBITAIS OU DA PARTE ESPACIAL SOMENTE

POIS $\rho_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^1(\vec{r})|^2$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^1(\vec{r}_1)^* \nabla_1^2 \psi_i^1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{|\psi_i^1(\vec{r}_1)|^2}{r_{12}} \frac{|\psi_j^1(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$+ \sum_{i=1}^N \int v_{xc}(\vec{r}) |\psi_i^1(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int \left(-\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) |\psi_i^1(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1$$

ASSIM, VARIANDO A FORMA DOS SPIN-ORBITAIS E USANDO O TEOREMA VARIACIONAL: VEJA ANEXO II VEJA ANEXO III

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

ASSIM, COMPARANDO ① E ②:

$$v_S(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} = v_{efet}(\vec{r}_1)$$

ANEXO II (PARTES ESPACIAIS):

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle$$

$$+ \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | v_{xc} | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | v | \psi_i \rangle$$

$$L = E[\rho] - \sum_i \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)$$

PARA SPIN-ORBITAIS CÂNONICOS

$$\delta L = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \delta \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \delta \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \delta \psi_i | v_{xc} | \psi_i \rangle$$

$$+ \sum_{i=1}^N \langle \delta \psi_i | v | \psi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \langle \delta \psi_i | \psi_i \rangle$$

VARIANDO A FORMA DE TODOS OS SPIN-ORBITAIS

+ COMPLEXO CONJUGADO = 0

OBSERVE QUE, DENTRO DO SOMATÓRIO, TEMOS:

$$\langle \psi_i \delta \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle = \langle \delta \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle$$

ENTÃO:

$$\delta L = \sum_{i=1}^N \langle \delta \psi_i | \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_j \langle \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \rangle + v_{xc} + v - \epsilon_i \right\} | \psi_i \rangle$$

+ COMPLEXO CONJUGADO = 0

• MAS $\delta \psi_i$ É ARBITRÁRIO; ENTÃO:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc} + v \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

DERIVAÇÃO ALTERNATIVA PARA v_s : ANEXO III

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$L = E[\rho] - (\mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N)$$

$$\frac{\delta L}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v(\vec{r}_1) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}' - \mu = 0$$

$$E_s[\rho_s] = T_s[\rho_s] + V_s[\rho_s]$$

$$A_s = \rho$$

$$L = E_s[\rho_s] - (\mu_s \int \rho_s(\vec{r}) d\vec{r} - N)$$

$$\frac{\delta L}{\delta \rho_s} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + v_s(\vec{r}_1) - \mu_s = 0$$

ENTÃO:

$$v_s(\vec{r}_1) - \mu_s = v(\vec{r}_1) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}'(\vec{r}_1) - \mu$$

E' POSSÍVEL FAZER $\mu = \mu_s$ *

$$v_s(\vec{r}_1) = v(\vec{r}_1) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}'(\vec{r}_1)$$

$$*(\hat{H}_s + (\mu_s - \mu)) \oplus_s = E_s \oplus_s$$

$$\hat{H}_s \oplus_s = (E + \mu - \mu_s) \oplus_s$$

• OBSERVE QUE v_{efet} DEPENDE DA DENSIDADE (VIA ORBITAIS) E, DESTA MANEIRA, AS EQUAÇÕES KOHN-SHAM DEVEM SER RESOLVIDAS DE FORMA AUTOCONSISTENTE.

• OS ORBITAIS ENCONTRADOS SÃO ORBITAIS KOHN-SHAM.

• ESTAS EQUAÇÕES AINDA SÃO EXATAS (DESDE QUE v_{xc} SEJA CONHECIDO EXATAMENTE), OU SEJA, O SISTEMA PODE AINDA, ATE ESTE PONTO, SER RESOLVIDO EXATAMENTE.

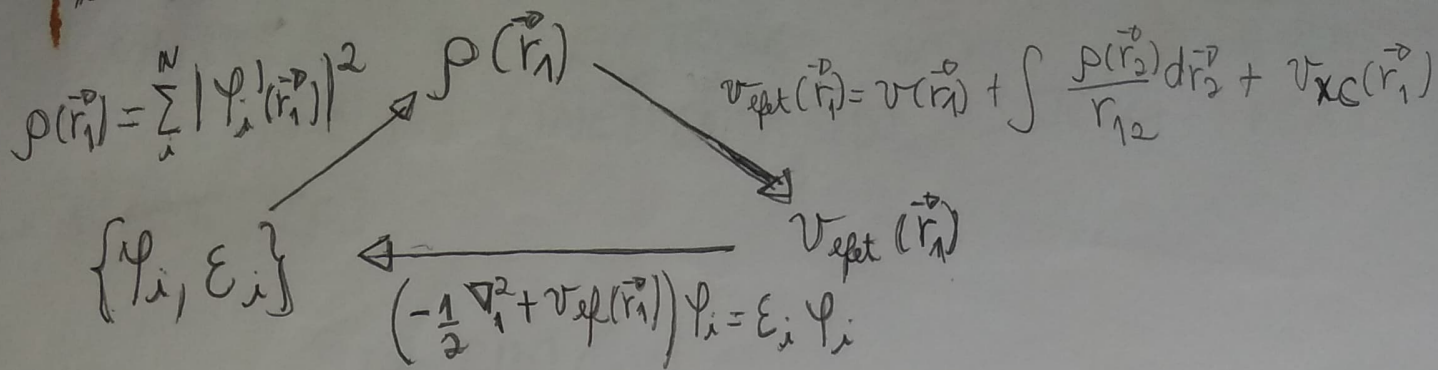
NOTE QUE O POTENCIAL DE TROCA-CORRELAÇÃO É:

$$v_{\text{xc}} = \frac{SE_{\text{xc}}}{S_{\text{p}}}$$

• O DETERMINANTE KOHN-SHAM NÃO CORRESPONDE A FUNÇÃO DE ONDA EXATA DO SISTEMA DE ELÉTRONS INTERAGENTES (MESMO QUE v_{xc} FOSSE CONHECIDO EXATAMENTE) ⇒ SIGNIFICADO DOS ORBITAIS KOHN-SHAM?

• O DETERMINANTE KOHN-SHAM MINIMIZA A ENERGIA E FORNECE A DENSIDADE ELETRÔNICA EXATA (DESDE QUE v_{xc} SEJA CONHECIDO EXATAMENTE) (5)

MÉTODO AUTOCONSISTENTE:



• DIFERENÇA ENTRE A ENERGIA CINÉTICA DADA PELO EXPRESSÃO DE ELÉTRONS NÃO INTERAÇÕES E A ENERGIA CINÉTICA DO SISTEMA REAL

$$T_s[p] \leq T[p]$$

ÁTOMO	$T[p] - T_s[p]$ (eV)
H ⁻	0,8
He	1,0
Li ⁺	1,1
Be ²⁺	1,1
Li	1,7
Be	2,0

• CONSEQUÊNCIA: QUANDO A ENERGIA CINÉTICA É TOMADA A ENERGIA TOTAL É A ENERGIA CINÉTICA NÃO VALE PARA A ENERGIA POTENCIAL E- DADA PARA

$$E_S = \langle \Theta_S | \hat{H}_S | \Theta_S \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Theta_S | \nabla_i^2 | \Theta_S \rangle + \langle \Theta_S | \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}_i) | \Theta_S \rangle$$

COMO OS ELÉTRONS SÃO INDISTINGUÍVEIS:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_S(\vec{r}_i) = N \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_S(\vec{r}_1) \right)$$

ENTÃO:

$$E_S = -\frac{1}{2} N \langle \Theta_S | \nabla_1^2 | \Theta_S \rangle + N \langle \Theta_S | v_S(\vec{r}_1) | \Theta_S \rangle$$

$$\boxed{E_S} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \int \rho_S(\vec{r}_1) v_S(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \boxed{\sum_{i=1}^N \epsilon_i}$$

NOTE QUE:

$$E_S[\rho_S] \neq E[\rho]$$

MESMO QUANDO $\rho_S = \rho$