

2. EXPANSÃO EM TERMOS DE UM CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE (7)

• MÉTODOS NUMÉRICOS PODEM SER USADOS PARA RESOLVER AS EQUAÇÕES KS EM CASOS LIMITADOS (ÁTOMOS E MOLECULAS DIATÔMICAS).

• NOS DE MAIS CASOS UTILIZA-SE A ESTRATÉGIA DE EXPANDIR OS SPIN-ORBITAIS EM TERMOS DE FUNÇÕES CONHECIDAS, CHAMADAS DE FUNÇÕES DE BASE:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^L c_{vi} b_v$$

ONDE UTILIZAMOS FUNÇÕES  $b_v$  (REAIS OU IMAGINÁRIAS)

ESTA EXPANSÃO SOMENTE É EXATA QUANDO AS FUNÇÕES DE BASE FORMAM UM CONJUNTO COMPLETO ( $L \rightarrow \infty$ ). MAS É POSSÍVEL OBTER EXPANSÕES SATISFATORIAS ESCOLHENDO CRITERIOSAMENTE UM CONJUNTO  $\{b_v\}$  FINITO.

ASSIM, SUBSTITUINDO ESTA EXPANSÃO NA EQUAÇÃO KS:

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

INTEGRANDO A COORDENADA DE SPIN DE FOCK DAS EQUAÇÕES

$$\hat{f}_i \sum_{v=1}^L c_{vi} b_v = \epsilon_i \sum_{v=1}^L c_{vi} b_v$$

VAMOS MULTIPLICAR À ESQUERDA POR  $b_{\mu}^*$  E INTEGRAR:

$$\sum_{v=1}^L c_{vi} \langle b_{\mu} | \hat{f}_i | b_v \rangle = \epsilon_i \sum_{v=1}^L c_{vi} \langle b_{\mu} | b_v \rangle$$

DEFININDO OS ELEMENTOS DAS MATRIZES  $F$  E  $S$ :

$$F_{\mu\nu} = \langle b_{\mu} | \hat{f}_i | b_{\nu} \rangle \quad S_{\mu\nu} = \langle b_{\mu} | b_{\nu} \rangle \quad (1)$$

$$\sum_{\nu=1}^L C_{\nu i} F_{\mu\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^L C_{\nu i} S_{\mu\nu}$$

$$\sum_{\nu=1}^L F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^L S_{\mu\nu} C_{\nu i}$$

ESTES SOMATÓRIOS REPRESENTAM PRODUTOS  
 MATRICIAIS. ALEM DISTO, TEREAMOS  
 L EQUAÇÕES COMO ESTA ACOPLADAS.  
 DESTA FORMA:

$$F C = S C E$$

ONDE:

$$F = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots & F_{1L} \\ F_{21} & F_{22} & \dots & F_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{L1} & F_{L2} & \dots & F_{LL} \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1L} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{L1} & C_{L2} & \dots & C_{LL} \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1L} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{L1} & S_{L2} & \dots & S_{LL} \end{pmatrix}$$

MATRIZES  
 LxL

$$E = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_L \end{pmatrix}$$

MATRIZ  
 DIAGONAL  
 LxL  
 COM  $\{\epsilon_i\}$  REAIS  
 (OPERADOR HERMITIANO)

ASSIM, INCLUINDO O OPERADOR  $\hat{f}_1$ , OS ELEMENTOS DE IF SÃO:

$$F_{\mu\nu} = \langle b_\mu | \hat{f}_1 | b_\nu \rangle = \langle b_\mu | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + v_{xc}(\vec{r}_1) | b_\nu \rangle$$

ONDE

$$h_{\mu\nu} = \langle b_\mu | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} | b_\nu \rangle$$

INTEGRAIS DE 1 ELÉTRON

$$J_{\mu\nu} = \langle b_\mu | \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 | b_\nu \rangle \quad \text{E} \quad V_{\mu\nu}^{xc} = \langle b_\mu | v_{xc}(\vec{r}_1) | b_\nu \rangle$$

E

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{xc}$$

A DENSIDADE ELETRÔNICA  $\rho^-$  DADA POR:

$$\rho(\vec{r}_2) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r}_2)|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda=1}^L \sum_{\sigma=1}^L c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} b_\lambda^*(\vec{r}_2) b_\sigma(\vec{r}_2)$$

SOMA SOBRE OS SPIN-ORBITAIS OCUPADOS

DEFININDO A MATRIZ DENSIDADE:

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{i=1}^N c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$$

$P = CC^T$

← SOMENTE DOS SPIN-ORBITAIS OCUPADOS

$$\rho(\vec{r}_2) = \sum_{\lambda=1}^L \sum_{\sigma=1}^L P_{\lambda\sigma} b_\lambda^*(\vec{r}_2) b_\sigma(\vec{r}_2)$$

ENTÃO

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^L \sum_{\sigma=1}^L P_{\lambda\sigma} \langle b_\mu b_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | b_\nu b_\sigma \rangle$$

$$\iint b_\mu^*(\vec{r}_1) b_\nu(\vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| b_\lambda^*(\vec{r}_2) b_\sigma(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

INTEGRAIS DE 2 ELÉTRONS

FINALMENTE

• OBSERVE QUE O PROCEDIMENTO É MUITO SIMILAR AO MÉTODO HF. A ÚNICA DIFERENÇA SIGNIFICATIVA É A SUBSTITUIÇÃO DO TERMO DE INTEGRAIS DE TROCA - CORRELAÇÃO ( $V_{\mu\nu}^{xc}$ ) PELAS DE TROCA.

• O TERMO DE TROCA - CORRELAÇÃO,  $V_{\mu\nu}^{xc}$ , É MUITAS VEZES CALCULADO DE FORMA NUMÉRICA, COM O AUXÍLIO DE UMA MALHA DE PONTOS NO ESPAÇO (POIS  $V_{xc}(r_1^D)$  SÃO FUNÇÕES NORMALMENTE MUITO COMPLICADAS QUE IMPEDEM A SOLUÇÃO ANALÍTICA DA RESPECTIVA INTEGRAL).

O CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE  $\{b_\mu\}$  NÃO COSTUMA SER ORTOGONAL. PORÉM, USANDO TÉCNICAS COMO ORTOGONALIZAÇÃO DE SCHMIDT É POSSÍVEL FORMAR UM NOVO CONJUNTO ORTOGONAL  $\{b'_\mu\}$  DE FORMA QUE:

ISTO NÃO INDICA → PARTE ESPACIAL

$$b'_\mu = \sum_x a_{\mu x} b_x$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} = \mathbb{1}$$

$$S_{\mu\nu}' = \langle b'_\mu | b'_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

ONDE  $S = A^T S A$  (4)

$$FC = SC \mathcal{E}$$

$$\underbrace{AA^{-1}}_1 \quad \underbrace{AA^{-1}}_1$$

MATRIZ IDENTIDADE

$$|FA/A^{-1}C = S/A/A^{-1}C \mathcal{E}$$

MULTIPLICANDO À ESQUERDA POR  $A^+$

$$A^+ |FA/A^{-1}C = A^+ S/A/A^{-1}C \mathcal{E} \quad (?)$$

$$\underbrace{A^+ F}_F \underbrace{A^{-1} C}_C = \underbrace{A^+ S}_S \underbrace{A^{-1} C}_C \mathcal{E} = C \mathcal{E}$$

$$\underbrace{S}_1$$

$$A^{-1}C = C$$

MULTIPLICANDO À ESQUERDA POR  $A$

$$A A^{-1} C = A C$$

$\underbrace{A A^{-1}}_1$

$$C = AC$$

ASSIM:

$$\boxed{F' C' = C' \xi}$$

TRANSPOSTO CONJUGADO  
OU  
ADJUNTO DE A ( $a_{ij}^+ = a_{ji}^*$ )

ONDE

$$F' = A^+ F A$$

$$E = C = A C'$$

$$E C'^{-1} = C' \quad \text{MATRIZ UNITÁRIA}$$

A  $\Rightarrow$  MATRIZ DE COEFICIENTES  $a_{ji}$

ENTÃO, MULTIPLICANDO À ESQUERDA POR  $C'^{-1}$ :

$$C'^{-1} F' C' = \underbrace{C'^{-1} C'}_1 \xi$$

$$\boxed{\xi = C'^{-1} F' C'}$$

MÉTODO AUTOCONSISTENTE:

- 1) ESCOLHER UM CONJUNTO  $\{b_{\mu}\}$ ;
- 2) CALCULAR  $\langle b_{\mu} | A | b_{\nu} \rangle$  A MATRIZ  $S$  E AS INTEGRAIS  $V_{\mu\nu}$ ;
- 3) ORTOGONALIZAR  $S \rightarrow A$ ;
- 4) PROPOR UMA DENSIDADE ELETRÔNICA VIA A MATRIZ  $P$ ;
- 5) CALCULAR  $F$  ATRÁVES DE  $P$ ;
- 6) CALCULAR  $F'$  COM  $F' = A^+ F A$ ;
- 7) DIAGONALIZAR  $F' \rightarrow C'$ ;
- 8) CALCULAR  $C = A C'$ ;
- 9) CALCULAR UMA NOVA MATRIZ  $P = C C^+$ ;
- 10) VERIFICAR SE HOUVE CONVERGÊNCIA  
CASO AFIRMATIVO  $\rightarrow \rho, \{\epsilon_n\}, E[\rho]$

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

EQUAÇÃO PARA SISTEMA DE  
ELETRONS INTERAGENTES

## FUNÇÕES DE BASE

- FUNÇÕES GAUSSIANAS (PROGRAMAS GAUSSIAN & GAMESS)
- FUNÇÕES DE SLATER (PROGRAMA ADF)  
- SOLUÇÃO NUMÉRICA DE VÁRIAS INTEGRALS  
COMO AQUELAS DA MATRIZ DE FOCK
- ONDAS PLANAS  $\Rightarrow$  SÓLIDOS
- POTENCIAIS EFETIVOS PARA SUBSTITUIR  
A REPRESENTAÇÃO EXPLÍCITA DOS  
ELETRONS DO CAROÇO