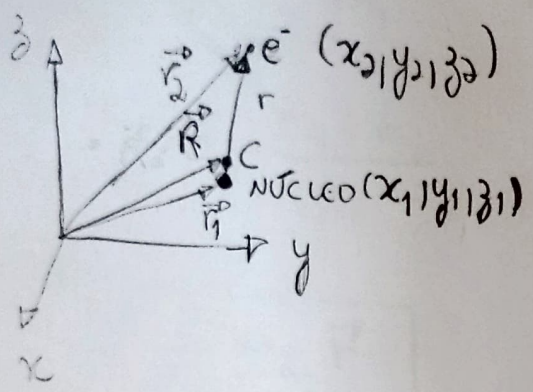


~~PROBLEMA~~ ~~HÁBITO~~ ~~DO~~ ~~PARA~~ ~~ÁTOMOS~~ ~~ENERGIA~~ ~~ELETRÔNICA~~  
PROBLEMA ELETRÔNICO: ÁTOMOS

• VAMOS CONSIDERAR O ÁTOMO DE HÍDRGÊNIO EM PRIMEIRO LUGAR E MOSTRAR COMO O PROBLEMA PODE SER SIMPLIFICADO ( $H = T_1 + T_2 + V$ ):



$$\vec{r}_2 = \vec{i}x_2 + \vec{j}y_2 + \vec{k}z_2$$

$$\vec{r}_1 = \vec{i}x_1 + \vec{j}y_1 + \vec{k}z_1$$

• VAMOS DEFINIR AS COORDENADAS RELATIVAS ( $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ ):

$$x = x_2 - x_1 \quad y = y_2 - y_1 \quad z = z_2 - z_1 \quad \vec{r} = \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z$$

• VAMOS DEFINIR AS COORDENADAS DO CENTRO DE MASSA (PONTO C):

$$\vec{R} = \vec{i}X + \vec{j}Y + \vec{k}Z$$

• ONDE:

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2}$$

$$Y = \frac{m_1y_1 + m_2y_2}{m_1 + m_2}$$

$$Z = \frac{m_1z_1 + m_2z_2}{m_1 + m_2}$$

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

• ISOLANDO  $\vec{r}_1$  E  $\vec{r}_2$ :

$$\vec{r}_1 = \frac{\vec{R}(m_1 + m_2) - m_2\vec{r}_2}{m_1}$$

$$\vec{r}_2 = \frac{\vec{R}(m_1 + m_2) - m_1\vec{r}_1}{m_2}$$

• COMO  $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ :

$$\vec{r}_1^{\vec{v}} = \frac{\vec{R}^{\vec{v}}(m_1+m_2) - m_2(\vec{r}^{\vec{v}} + \vec{r}_1^{\vec{v}})}{m_1}$$

$$\vec{r}_2^{\vec{v}} = \frac{\vec{R}^{\vec{v}}(m_1+m_2) - m_1(\vec{r}_2^{\vec{v}} - \vec{r}^{\vec{v}})}{m_2}$$

$$\vec{r}_1^{\vec{v}} \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right) = \frac{\vec{R}^{\vec{v}}(m_1+m_2)}{m_1} - \frac{m_2}{m_1} \vec{r}^{\vec{v}}$$

$$\vec{r}_2^{\vec{v}} \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) = \frac{\vec{R}^{\vec{v}}(m_1+m_2)}{m_2} + \frac{m_1}{m_2} \vec{r}^{\vec{v}}$$

$$1 + \frac{m_2}{m_1} = \frac{m_1+m_2}{m_1}$$

$$1 + \frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1+m_2}{m_2}$$

• ENTÃO

$$\vec{r}_1^{\vec{v}} = \vec{R}^{\vec{v}} - \frac{m_2}{m_1+m_2} \vec{r}^{\vec{v}}$$

$$\vec{r}_2^{\vec{v}} = \vec{R}^{\vec{v}} + \frac{m_1}{m_1+m_2} \vec{r}^{\vec{v}}$$

①

②

• HAMILTONIANO DO SISTEMA:

$$H = T_1 + T_2 + V(\vec{r}_1^{\vec{v}}, \vec{r}_2^{\vec{v}})$$

$$H = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + V(\vec{r}_1^{\vec{v}}, \vec{r}_2^{\vec{v}})$$

$$v_i = |\vec{v}_i^{\vec{v}}|$$

• MAS:

$$\vec{v}_i^{\vec{v}} = \frac{d\vec{r}_i^{\vec{v}}}{dt} = \dot{\vec{r}}_i^{\vec{v}}$$

$$|\vec{r}_i^{\vec{v}}| = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$$

• ENTÃO:

$$H = \frac{1}{2} m_1 |\dot{\vec{r}}_1^{\vec{v}}|^2 + \frac{1}{2} m_2 |\dot{\vec{r}}_2^{\vec{v}}|^2 + V(\vec{r}_1^{\vec{v}}, \vec{r}_2^{\vec{v}})$$

• A PARTIR DAS EPS ① E ②:

$$\dot{\vec{r}}_1^{\vec{v}} = \dot{\vec{R}}^{\vec{v}} - \frac{m_2}{m_1+m_2} \dot{\vec{r}}^{\vec{v}}$$

$$\dot{\vec{r}}_2^{\vec{v}} = \dot{\vec{R}}^{\vec{v}} + \frac{m_1}{m_1+m_2} \dot{\vec{r}}^{\vec{v}}$$

• ASSIM J COMO  $|\vec{A}|^2 = \vec{A} \cdot \vec{A}$  (PRODUTO ESCALAR):

$$|\dot{\vec{r}}_1^{\vec{v}}|^2 = |\dot{\vec{R}}^{\vec{v}}|^2 + \left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2 |\dot{\vec{r}}^{\vec{v}}|^2 - 2\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right) \dot{\vec{R}}^{\vec{v}} \cdot \dot{\vec{r}}^{\vec{v}}$$

$$\text{POIS } \vec{R}^{\vec{v}} \cdot \vec{r}^{\vec{v}} = \vec{r}^{\vec{v}} \cdot \vec{R}^{\vec{v}}$$

②

$$T = T_1 + T_2$$

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left( |\dot{\vec{R}}|^2 + \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 |\dot{\vec{r}}|^2 - 2 \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{r}} \right) + \frac{1}{2} m_2 \left( |\dot{\vec{R}}|^2 + \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 |\dot{\vec{r}}|^2 + 2 \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{r}} \right)$$

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) |\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2} |\dot{\vec{r}}|^2 \left( m_1 \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 + m_2 \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \right)$$

$$\frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2}$$

$$\frac{m_1 m_2 (m_1 + m_2)}{(m_1 + m_2)^2}$$

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) |\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} |\dot{\vec{r}}|^2$$

DEFININDO  $M = m_1 + m_2$  E  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  :

$$T = \frac{1}{2} M |\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\vec{r}}|^2$$

MOVIMENTO  
TRANSLACIONAL  
DO CENTRO  
DE MASSA

MOVIMENTO  
RELATIVO  
DAS PARTÍCULAS

$\mu = \mu$  MASSA REDUZIDA

• COMO

$$p_x = M \dot{x} = M \dot{X} \quad p_y = M \dot{y} = M \dot{Y} \quad p_z = M \dot{z} = M \dot{Z}$$

$$p_x = \mu \dot{x} \quad p_y = \mu \dot{y} \quad p_z = \mu \dot{z}$$

$$\vec{p}_M = \vec{i} p_x + \vec{j} p_y + \vec{k} p_z \quad \text{E} \quad \vec{p}_\mu = \vec{i} p_x + \vec{j} p_y + \vec{k} p_z$$

• ENTÃO:

$$T = \frac{|\vec{p}_M|^2}{2M} + \frac{|\vec{p}_\mu|^2}{2\mu}$$

• ALÉM DISTO, A ENERGIA POTENCIAL SOMENTE DEPENDE DAS COORDENADAS RELATIVAS:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}^D)$$

• ENTÃO:

$$H = \underbrace{\frac{|\vec{p}_M|^2}{2M}}_{\hat{H}_M} + \underbrace{\left[ \frac{|\vec{p}_\mu|^2}{2\mu} + V(x, y, z) \right]}_{\hat{H}_\mu}$$

• ASSIM:

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}, \vec{r}^D) = (\hat{H}_M + \hat{H}_\mu) \Psi(\vec{R}, \vec{r}^D) = E \Psi(\vec{R}, \vec{r}^D)$$

• VAMOS PROPOR A SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}^D) = \Psi_M(\vec{R}) \Psi_\mu(\vec{r}^D)$$

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}^D, \vec{r}^D) = \Psi_M(\vec{R}^D) \hat{H}_M \Psi_M(\vec{R}^D) + \Psi_M(\vec{R}^D) \hat{H}_\mu \Psi_\mu(\vec{r}^D) = E \Psi_M(\vec{R}^D) \Psi_\mu(\vec{r}^D)$$

• DIVIDINDO POR  $\Psi(\vec{R}^D, \vec{r}^D)$ :

$$\frac{1}{\Psi_M(\vec{R}^D)} \hat{H}_M \Psi_M(\vec{R}^D) + \frac{1}{\Psi_\mu(\vec{r}^D)} \hat{H}_\mu \Psi_\mu(\vec{r}^D) = E = E_M + E_{el}$$

SOMENTE DEPENDE  
DE  $\vec{R}^D = E_M$

SOMENTE DEPENDE  
DE  $\vec{r}^D = E_{el}$

$$\hat{H}_M \Psi_M(\vec{R}^D) = E_M \Psi_M(\vec{R}^D)$$

ENERGIA TRANSLACIONAL

$$\hat{H}_\mu \Psi_\mu(\vec{r}^D) = E_{el} \Psi_\mu(\vec{r}^D)$$

ENERGIA ELETRÔNICA  
(DEPENDE SOMENTE DAS COORD. RELATIVAS)

• NA PRÁTICA RESOLVER UMA EXPRESSÃO PARA A ENERGIA ELETRÔNICA SEPARADAMENTE DA EXPRESSÃO PARA A ENERGIA TRANSLACIONAL.

$\mu \approx m_e$  (NÚCLEO INFINITAMENTE PESADO)

$$\hat{H}_\mu = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

HAMILTONIANO DO PROBLEMA ELETRÔNICO

• NO CASO DE ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS TEMOS:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

⇓  
ENERGIA CINÉTICA  
DOS ELÉTRONS

⇓  
ENERGIA POTENCIAL  
DE ATRAÇÃO  
ELÉTRON-NÚCLEO

⇓  
ENERGIA POTENCIAL  
DE REPULSÃO  
INTERELETRÔNICA  
(PARES DISTINTOS  
DE ELÉTRONS)

$\epsilon_0 \Rightarrow$  PERMISSIVIDADE DO VÁCUO

$n \Rightarrow$  NÚMERO DE ELÉTRONS

$r_i \Rightarrow$  DISTÂNCIA DO ELÉTRON  $i$  AO NÚCLEO

$r_{ij} \Rightarrow$  DISTÂNCIA ENTRE OS ELÉTRONS  $i$  E  $j$

$m_e \Rightarrow$  MASSA DO ELÉTRON

$Z \Rightarrow$  NÚMERO ATÔMICO

$e \Rightarrow$  CARGA DO PRÓTON

• VAMOS TRABALHAR NO SISTEMA ATÔMICO DE UNIDADES:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$e = 1 \text{ u.a. GRAMA}$   
 $m_e = 1 \text{ u.a. MASSA}$   
 $\hbar = 1 \text{ u.a. MOMENTO ANGULAR}$   
 $4\pi\epsilon_0 = 1$

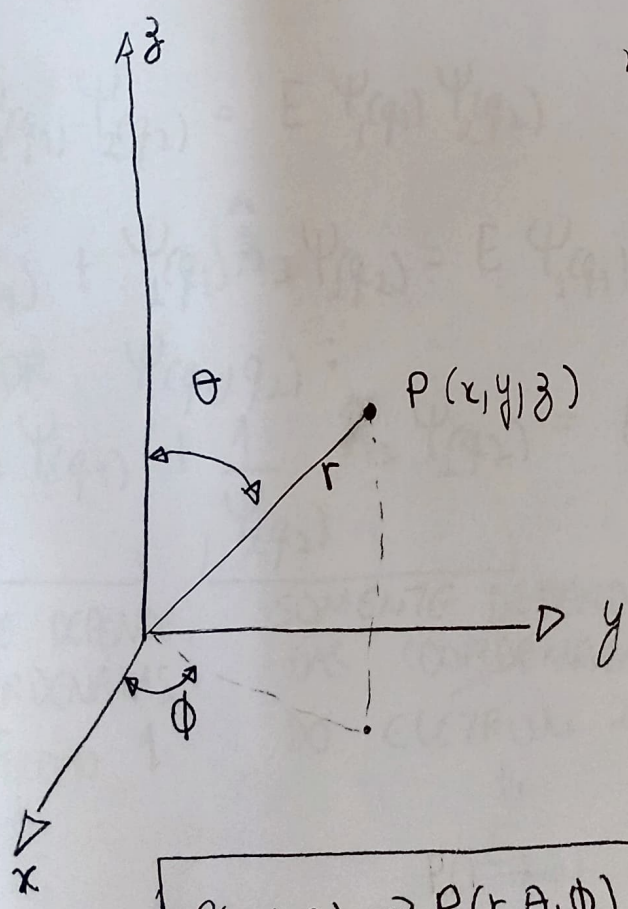
• A UNIDADE DE ENERGIA DESTA SISTEMA ATÔMICO É O hartree:

$$1 \text{ hartree} = 1 \text{ u.a.} = 27,2114 \text{ eV}$$

• A UNIDADE DE COMPRIMENTO DO SISTEMA ATÔMICO É O bohr:

$$1 \text{ bohr} = 0,5292 \text{ \AA}$$

• É COMUM TRABALHARMOS NO SISTEMA DE COORDENADAS ESFÉRICAS POLARES:



$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos \theta = \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}$$

$$P(x, y, z) \rightarrow P(r, \theta, \phi)$$

LIMITES:  
 $r (0 \rightarrow \infty)$   
 $\theta (0 \rightarrow \pi)$   
 $\phi (0 \rightarrow 2\pi)$   
 $d\tilde{c}:$   
 $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$

# ÁTOMO DE HÉLIO

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

• VAMOS DESPREZAR O TERMO DE REPULSÃO ELETRÔNICA:

$$\hat{H} \approx -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}$$

• NESTE CASO, É POSSÍVEL PROPOR A SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS:

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1) \Psi(r_2)$$

• ASSIM:

$$\hat{H} \approx -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

• ENTÃO:

$$(\hat{h}_1 + \hat{h}_2) \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) = E \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2)$$

$$\Psi_2(r_2) \hat{h}_1 \Psi_1(r_1) + \Psi_1(r_1) \hat{h}_2 \Psi_2(r_2) = E \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2)$$

• DIVIDINDO POR  $\Psi(r_1, r_2)$ :

$$\frac{1}{\Psi_1(r_1)} \hat{h}_1 \Psi_1(r_1) + \frac{1}{\Psi_2(r_2)} \hat{h}_2 \Psi_2(r_2) = E$$

SOMENTE DEPENDE  
DAS COORDENADAS  
DO ELÉTRON 1

$$\Downarrow \\ E_1$$

SOMENTE DEPENDE  
DAS COORDENADAS  
DO ELÉTRON 2

$$\Downarrow \\ E_2$$

$$E \approx E_1 + E_2$$

• VEJA QUE:

$$\hat{H}_1 \Psi_1(r_1) = E_1 \Psi_1(r_1) \quad \text{E} \quad \hat{H}_2 \Psi_2(r_2) = E_2 \Psi_2(r_2)$$

SÃO DUAS EQUAÇÕES DE ÁTOMOS HIDROGENÓIDES.

• ASSIM:

$$E = -\frac{Z^2}{2n_1^2} - \frac{Z^2}{2n_2^2}$$

• PARA O HÉLIO NO ESTADO FUNDAMENTAL ( $1s^2$ )  $n_1 = n_2 = 1$

$$E = -2 - 2 = -4 \text{ u.a.} = \boxed{-108,8 \text{ eV}}$$

$$E_{\text{exp}} = -78,98 \text{ eV} = \boxed{-2,90 \text{ u.a.}}$$

$\Psi(r_1, r_2)$  É NORMALIZADO  
SE  $\int |\Psi(r_1, r_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = 1$

• NESTE CASO:

$$\Psi(r_1, r_2) \approx \underbrace{\Psi_1(r_1)}_{\text{FUNÇÕES DE ONDA}} \underbrace{\Psi_2(r_2)}_{\text{HIDROGENÓIDES}}$$

• MAS, COMO A FUNÇÃO DE ONDA DEVE SER ANTISIMÉTRICA:

$$\Psi(r_1, r_2) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{1s(\vec{r}_1) 1s(\vec{r}_2)}_{\text{PARTE ESPACIAL}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{PARTE DE SPIN}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(\vec{r}_1)\alpha(1) & 1s(\vec{r}_1)\beta(1) \\ 1s(\vec{r}_2)\alpha(2) & 1s(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\hat{P}_{12} \Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(\vec{r}_2) 1s(\vec{r}_1) [\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)] = \boxed{-\Psi(r_1, r_2)}$$

• PORÉM, O TERMO DE REPULSÃO ELETRÔNICA IMPEDIR A SEPARAÇÃO DAS VARIÁVEIS  $r_1$  E  $r_2$

• DISCUTIR SOBRE OS TIPOS DE ORBITAIS

$$\Psi = \mu_1(\vec{r}_1) \mu_2(\vec{r}_2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

HARTREE-FOCK USA ORBITAIS  $\mu$  AUTOCONSISTENTES (8)



FORMULISMO DO METODO HARTREE - HUCK

A ENERGIA E' CALCULADA COMO VALOR MÈDIO:

$$E = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$$

$\phi = 1$  NORMALIZADA

A FUNÇÃO DE ONDA E' UM DETERMINANTE DE SLATER DE SPIN-ORBITAIS MONOELETRÔNICOS:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) & \dots & \mu_n(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) & \dots & \mu_n(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \mu_1(n) & \mu_2(n) & \dots & \mu_n(n) \end{vmatrix}$$

← ANTISSIMÈTRICA E TRATA OS ELÈTRONS COMO INDISTINGUÌVEIS

$\mu_i(j) \Rightarrow$  ELÈTRON  $j$  NO SPIN-ORBITAL  $i$

A TROCA DE DUAS LINHAS OU COLUMNS MUDA O SINAL DO DETERMINANTE  $\Rightarrow$  ANTISSIMÈTRIA

ALÈM DISTO, CADA SPIN-ORBITAL PODE SER ESCRITO COMO O PRODUTO DE UMA FUNÇÃO ESPACIAL E UMA FUNÇÃO DE SPIN:

$$\mu_i(j) = \underbrace{\chi_i(j)}_{\text{PARTE ESPACIAL}} \underbrace{\sigma_i(j)}_{\text{PARTE DE SPIN}}$$

$$\int \mu_i^*(1) \mu_j(1) dq_1 = \delta_{ij}$$

SPIN-ORBITAIS ORTONORMAIS

CADA ELÈTRON E' DEFINIDO POR 4 COORDENADAS TRÊS ESPACIAIS E UMA DE SPIN:

$$\mu_i(j) = \mu_i(x_j, y_j, z_j, s_j)$$

$$\chi_i(j) = \chi_i(x_j, y_j, z_j) = \chi_i(\vec{r}_j)$$

$$\sigma_i(j) = \sigma_i(s_j)$$

$$\sigma_i(j) = \alpha(j) \text{ ou } \beta(j)$$

$$\sigma_i(j) = \beta(j)$$

AS PARTES ESPACIAL E DE SPIN DO SPIN-ORBITAL SÃO ORTONORMAIS:

$$\int \chi_i^*(1) \chi_j(1) d\vec{r}_1 = \delta_{ij}$$

$$\int \alpha^*(1) \alpha(1) ds_1 = \int \beta^*(1) \beta(1) ds_1 = 1$$

$$\int \alpha^*(1) \beta(1) ds_1 = \int \beta^*(1) \alpha(1) ds_1 = 0$$

HE USA PARA ENCONTRAR OS SPIN-ORBITAIS