

ÁTOMO DE HÉLIO: ENERGIA ELETRÔNICA

(IV)

• PRECISAMOS DE DOIS SPIN-ORBITAIS PARA ACOMODAR OS ELÉTRONS DESSE ÁTOMO:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_1(1)\mu_2(2) - \mu_1(2)\mu_2(1))$$

PERMUTAÇÃO DOS ELÉTRONS 1 E 2 FAZ COM QUE ESTE TERMO TENHA SINAL TROCADO EM RELAÇÃO AO PRIMEIRO

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}}_{\hat{h}_1} - \underbrace{\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}}_{\hat{h}_2} + \frac{1}{r_{12}} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}}$$

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tilde{c} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

$$E = \frac{1}{2} \int [\mu_1^*(1)\mu_2^*(2) - \mu_1^*(2)\mu_2^*(1)] \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) [\mu_1(1)\mu_2(2) - \mu_1(2)\mu_2(1)] d\tilde{c}$$

$$E = \frac{1}{2} \int \mu_1^*(1)\mu_2^*(2) \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \mu_1(1)\mu_2(2) d\tilde{c} \quad \text{(A)}$$

$$+ \frac{1}{2} \int \mu_1^*(2)\mu_2^*(1) \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \mu_1(2)\mu_2(1) d\tilde{c} \quad \text{(B)}$$

$$- \frac{1}{2} \int \mu_1^*(1)\mu_2^*(2) \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \mu_1(2)\mu_2(1) d\tilde{c} \quad \text{(C)}$$

$$- \frac{1}{2} \int \mu_1^*(2)\mu_2^*(1) \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \mu_1(1)\mu_2(2) d\tilde{c} \quad \text{(D)}$$

(1)

$$\textcircled{A} = \frac{1}{2} \iint u_1^*(1) u_2(2) \hat{h}_1 u_1(1) u_2(2) dq_1 dq_2$$

$$+ \frac{1}{2} \iint u_1(1) u_2(2) \hat{h}_2 u_1(1) u_2(2) dq_1 dq_2$$

$$+ \frac{1}{2} \iint u_1(1) u_2(2) \frac{1}{r_{12}} u_1(1) u_2(2) dq_1 dq_2$$

$$\textcircled{A} = \frac{1}{2} \int u_1^*(1) \hat{h}_1 u_1(1) dq_1 \int u_2(2) u_2(2) dq_2$$

$$+ \frac{1}{2} \int u_2(2) \hat{h}_2 u_2(2) dq_2 \int u_1(1) u_1(1) dq_1$$

$$+ \frac{1}{2} \iint u_1(1) u_2(2) \frac{1}{r_{12}} u_1(1) u_2(2) dq_1 dq_2$$

$$\textcircled{B} = \frac{1}{2} \int u_2(1) \hat{h}_1 u_2(1) dq_1 \int u_1(2) u_1(2) dq_2$$

$$+ \frac{1}{2} \int u_1(2) \hat{h}_2 u_1(2) dq_2 \int u_2(1) u_2(1) dq_1$$

$$+ \frac{1}{2} \iint u_1(2) u_2(1) \frac{1}{r_{12}} u_1(2) u_2(1) dq_1 dq_2$$

$$\textcircled{C} = -\frac{1}{2} \int u_1(1) \hat{h}_1 u_2(1) dq_1 \int u_2(2) u_1(2) dq_2$$

$$- \frac{1}{2} \int u_2(2) \hat{h}_2 u_1(2) dq_2 \int u_1(1) u_2(1) dq_1$$

$$- \frac{1}{2} \iint u_1(1) u_2(2) \frac{1}{r_{12}} u_1(2) u_2(1) dq_1 dq_2$$

$$\textcircled{D} = -\frac{1}{2} \iint \psi_1(2)^* \psi_2(1)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_1(1) \psi_2(2) dq_1 dq_2$$

$$E = \textcircled{A} + \textcircled{B} + \textcircled{C} + \textcircled{D}$$

$$E = \frac{1}{2} \langle \psi_1(1) | \hat{h}_1 | \psi_1(1) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_2(2) | \hat{h}_2 | \psi_2(2) \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_2(1) | \hat{h}_1 | \psi_2(1) \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \langle \psi_1(2) | \hat{h}_2 | \psi_1(2) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_1(2) \psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2) \psi_2(1) \rangle$$

$$- \frac{1}{2} \langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2) \psi_2(1) \rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_1(2) \psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle$$

MAS, COMO OS ELÉTRONS SÃO INDISTINGUÍVEIS E A MERA TROCA DOS RÓTULOS DE INTEGRAÇÃO NÃO ALTERAM AS INTEGRAIS:

$$\langle \psi_1(1) | \hat{h}_1 | \psi_1(1) \rangle = \langle \psi_1(2) | \hat{h}_2 | \psi_1(2) \rangle$$

$$\langle \psi_2(2) | \hat{h}_2 | \psi_2(2) \rangle = \langle \psi_2(1) | \hat{h}_1 | \psi_2(1) \rangle$$

$$\langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle = \langle \psi_1(2) \psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2) \psi_2(1) \rangle$$

$$\langle \psi_1(1) \psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(2) \psi_2(1) \rangle = \langle \psi_1(2) \psi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(1) \psi_2(2) \rangle$$

$$E = \langle \psi_1 | \hat{h}_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{h}_1 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 \psi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1 \psi_2 \rangle$$

$$- \langle \psi_1 \psi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_2 \psi_1 \rangle$$

OS OPERADORES \hat{h}_1 E $\frac{1}{r_{12}}$ NÃO ATUAM SOBRE AS COORDENADAS DE SPIN

MAS, ASSUMINDO QUE $\psi_1 = 1s \alpha$ $\psi_2 = 1s \beta$ ①

$$E = \int 1s(1)^* \hat{h}_1 1s(1) d\vec{r}_1 \int \alpha(1)^* \alpha(1) ds_1 + \int 1s(1)^* \hat{h}_1 1s(1) d\vec{r}_1 \int \beta(1)^* \beta(1) ds_1$$

$$+ \int 1s(1)^* 1s(2)^* | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1) 1s(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \int \alpha(1)^* \alpha(1) ds_1 \int \beta(2)^* \beta(2) ds_2$$

$$- \int \psi_1^*(1) \psi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1(2) \psi_1(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \int \alpha(1) \beta(1) ds_1 \int \beta(2) \alpha(2) ds_2$$

$$E = 2 \cdot (\psi_1 | \hat{h} | \psi_1) + (\psi_1 \psi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1 \psi_1)$$

$$E = 2 h_{11} + J_{11}$$

INTEGRAL DE COULOMB

ESTA INTEGRAL SOMENTE É DIFERENTE DE ZERO PARA ELÉTRONS DE MESMO SPIN

• SPIN-ORBITAIS:

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \int \psi_i^*(1) \hat{h}_1 \psi_j(1) dq_1$$

$$\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | kl \rangle = \langle ij | kl \rangle = \iint \psi_i^*(1) \psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_k(1) \psi_l(2) dq_1 dq_2$$

ELECTRON 1 ELECTRON 2

• PARTES ESPACIAIS:

$$(i | \hat{h} | j) = \int \chi_i^*(1) \hat{h}_1 \chi_j(1) d\vec{r}_1 = h_{ij} \quad J_{ij} \text{ ou } K_{ij}$$

$$(ij | \frac{1}{r_{12}} | kl) = (ij | kl) = \int \chi_i^*(1) \chi_j(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \chi_l(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = J_{ijkl} \text{ ou } K_{ijkl}$$

ELECTRON 1 ELECTRON 2

USANDO ORBITAIS HIDROGENÓIDES:

$$h_{11} = -\frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{2^2}{2 \cdot 1} = -2 \quad J_{11} = \frac{5Z}{8}$$

$$E = 2 h_{11} + J_{11} = -4 + \frac{5}{8} \cdot 2 = -2,75 \text{ u.a.} = -74,83 \text{ eV}$$

$$E_{\text{exp}} = -2,90 \text{ u.a.}$$

$$E_{\text{exp}} = -78,98 \text{ eV}$$

VALOR MAIOR QUE O EXPERIMENTAL

EX: ENCONTRE A EXPRESSÃO DA ENERGIA
HARTREE-FOCK DO ÁTOMO DE LÍLIO USANDO
OS SEGUINTEs SPIN-ORBITAIS:

$\left\{ \begin{array}{l} 1s \alpha \\ 1s \beta \\ 2s \alpha \end{array} \right.$

DICA: A SOLUÇÃO PODE FICAR MAIS
FÁCIL SE ASSUMIRMOS A REPRESENTAÇÃO
DOS SPIN-ORBITAIS ACIMA NO INÍCIO
DA RESOLUÇÃO

DETERMINANTE DE SLATER

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

- CADA TERMO DO DETERMINANTE REPRESENTA UMA MANEIRA DISTINTA DE ARRANJAR n ELÉTRONS EM n SPIN-ORBITAIS.
- O NÚMERO DE COMBINAÇÕES POSSÍVEIS DE n ELÉTRONS EM n SPIN-ORBITAIS É $(n!)$, IGUAL AO NÚMERO DE TERMOS DISTINTOS DA EXPANSÃO DO DETERMINANTE.

EX: $n=6$

$$\begin{array}{cccccc} \overline{\mu_1} & \overline{\mu_2} & \overline{\mu_3} & \overline{\mu_4} & \overline{\mu_5} & \overline{\mu_6} \\ n & (n-1) & (n-2) & (n-3) & (n-4) & (n-5) \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \end{array}$$

SE COLOCARMOS UM ELÉTRON EM μ_1 , HAVERÁ $(n-1)!$ POSSIBILIDADES DISTINTAS DE DISTRIBUIR OS ELÉTRONS RESTANTES NOS DEMAIS SPIN-ORBITAIS

SE COLOCARMOS O ELÉTRON 1 EM μ_1 E O ELÉTRON 2 EM μ_2 , HAVERÁ $(n-2)!$ POSSIBILIDADES DISTINTAS DE DISTRIBUIR OS ELÉTRONS RESTANTES NOS DEMAIS SPIN-ORBITAIS

EX: Li

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) & \mu_3(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) & \mu_3(2) \\ \mu_1(3) & \mu_2(3) & \mu_3(3) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\begin{array}{l} \mu_1(1)\mu_2(2)\mu_3(3) - \mu_1(3)\mu_2(2)\mu_3(1) + \mu_1(3)\mu_2(1)\mu_3(2) \\ + \mu_1(2)\mu_2(3)\mu_3(1) - \mu_1(1)\mu_2(3)\mu_3(2) - \mu_1(2)\mu_2(1)\mu_3(3) \end{array} \right]$$

ENERGIA HARTREE-FOCK: EXPRESSÃO DE ENERGIA

$$E_{HF} = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tilde{c} \quad \Phi = \Psi \text{ NORMALIZADA}$$

$$E_{HF} = \int \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) & \dots & \mu_n(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) & \dots & \mu_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_1(n) & \mu_2(n) & \dots & \mu_n(n) \end{vmatrix} \hat{H} \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) & \dots & \mu_n(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) & \dots & \mu_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_1(n) & \mu_2(n) & \dots & \mu_n(n) \end{vmatrix} d\tilde{c} \quad (1)$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i}}_{\text{OPERADORES DE 1 ELÉTRON}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{OPERADORES DE 2 ELÉTRONS}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$

• COMO OS ELÉTRONS SÃO PARTÍCULAS INDISTINGUÍVEIS: Nº DE PARES DISTINTOS $n=3 \Rightarrow \frac{6}{2} = 3$
1,2,1,3,2,3

$$\sum_{i=1}^n \hat{h}_i = n \hat{h}_1 \quad \in \quad \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} = \frac{n(n-1)}{2} \frac{1}{r_{12}}$$

• ASSIM, AO RESOLVER A INTEGRAL (1) VAMOS ENCONTRAR TERMOS COMO:

$$\int \dots \int \mu_1(1) \mu_2(2) \dots \mu_n(n) \hat{h}_1 \mu_1(1) \mu_2(2) \dots \mu_n(n) dq_1 dq_2 \dots dq_n$$

$$= \int \mu_1(1) \hat{h}_1 \mu_1(1) dq_1 \int \mu_2(2) \mu_2(2) dq_2 \dots \int \mu_n(n) \mu_n(n) dq_n$$

• PARA QUE A INTEGRAL DE 1 ELÉTRON NÃO SEJA NULA A ORDEM DOS ELÉTRONS NOS SPIN ORBITAIS (μ_i^{\uparrow} E μ_i^{\downarrow}) RESTANTES PRECISA SER A MESMA. ENTÃO, SE O ELÉTRON 1 ESTIVER EM UM SPIN-ORBITAL i , EXISTEM $(n-1)!$ FORMAS DE ARRANJAR OS DEMAIS ELÉTRONS NOS OUTROS SPIN-ORBITAIS:

$$\int \Phi^* \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \Phi d\tilde{c} = \frac{1}{n!} n \cdot (n-1)! \sum_{i=1}^n \int \mu_i^*(1) \hat{h}_i \mu_i(1) d\tilde{c} = \sum_{i=1}^n \langle \mu_i | \hat{h}_i | \mu_i \rangle \quad (6)$$

Nº ELÉTRON QUE PODE ESTAR EM CADA SPIN-ORBITAL

• AO RESOLVER A INTEGRAL (1) TAMBÉM VAMOS ENCONTRAR TERMOS COMO:

$$\int \dots \int \mu_1^*(1) \mu_2^*(2) \mu_3^*(3) \dots \mu_n^*(n) \frac{1}{r_{12}} \mu_1(1) \mu_2(2) \mu_3(3) \dots \mu_n(n) dq_1 dq_2 \dots dq_n$$

E

$$\int \dots \int \mu_2^*(1) \mu_1^*(2) \mu_3^*(3) \dots \mu_n^*(n) \frac{1}{r_{12}} \mu_1(1) \mu_2(2) \mu_3(3) \dots \mu_n(n) dq_1 dq_2 \dots dq_n$$

• QUE SÃO REESCRITOS COMO:

$$\int \int \mu_1^*(1) \mu_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_1(1) \mu_2(2) dq_1 dq_2 \int \mu_3^*(3) \mu_3(3) dq_3 \dots \int \mu_n^*(n) \mu_n(n) dq_n$$

E

J_{12} ← SPIN-ORBITAIS

$$- \int \int \mu_2^*(1) \mu_1^*(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_1(1) \mu_2(2) dq_1 dq_2 \int \mu_3^*(3) \mu_3(3) dq_3 \dots \int \mu_n^*(n) \mu_n(n) dq_n$$

K_{12} ← SPIN-ORBITAIS

• PARA QUE A INTEGRAL DE 2 ELÉTRONS NÃO SEJA NULA A ORDEM DOS ELÉTRONS NOS SPIN ORBITAIS ($\mu_i^* \mu_i$) NÃO ENVOLVIDOS NESTA INTEGRAL PRECISA SER A MESMA. HÁ $(n-2)!$ FORMAS DE ARRANJAR OS DE MAIS ELÉTRONS NOS OUTROS SPIN-ORBITAIS.

OS SOMATÓRIOS CONSIDERAM TODOS OS PARES DISTINTOS DE SPIN-ORBITAIS POSSÍVEIS PARA ARRANJAR OS ELÉTRONS 1 E 2:

HA DUA FORMAS DE ARRANJAR OS ELÉTRONS 1 E 2 NOS SPINS ORBITAIS i E j

$$\int \phi^* \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \phi d\tau = \frac{1}{n!} \frac{n(n-1)(n-2)!}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left[\langle \mu_i \mu_j | \frac{1}{r_{12}} | \mu_i \mu_j \rangle - \langle \mu_i \mu_j | \frac{1}{r_{12}} | \mu_j \mu_i \rangle \right]$$

PARES DISTINTOS DE SPIN-ORBITAIS

SINAL NEGATIVO POR CONTA DA ANTSSIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA (7)

VEJA QUE FATOR (7) ACIMA

$$\langle \mu_j \mu_i | \mu_j \mu_i \rangle = \langle \mu_i \mu_j | \mu_i \mu_j \rangle$$

$$\langle \mu_i \mu_i | \mu_i \mu_j \rangle = \langle \mu_i \mu_j | \mu_j \mu_i \rangle$$

$$\begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) \end{vmatrix}$$

$$n=2$$

2 TERMOS

$$2! = 2$$

$$\begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) & \mu_3(1) \\ \mu_1(2) & \mu_2(2) & \mu_3(2) \\ \mu_1(3) & \mu_2(3) & \mu_3(3) \end{vmatrix}$$

$$n=3$$

6 TERMOS

$$3! = 6$$



$$\mu_1(1)\mu_2(2) - \mu_1(2)\mu_2(1)$$

$$(n-1)! = 1$$

HA' UMA ÚNICA FORMA DE COLOCAR O ELÉTRON

(1) NO ORBITAL μ_1

$$(n-2)! = 1$$

$$\begin{aligned} & \mu_1(1)\mu_2(2)\mu_3(3) - \mu_3(1)\mu_2(2)\mu_1(3) \\ & + \mu_2(1)\mu_3(2)\mu_1(3) + \mu_1(2)\mu_2(3)\mu_3(1) \\ & - \mu_1(2)\mu_2(1)\mu_3(3) - \mu_1(1)\mu_2(3)\mu_3(2) \end{aligned}$$

$$(n-1)! = 2$$

HA' DUAS FORMAS DE COLOCAR O ELÉTRON

(1) NO ORBITA μ_1

$$(n-2)! = 1$$

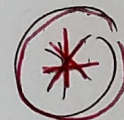
$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \langle \mu_i | \hat{h}_i | \mu_i \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left[\langle \mu_i \mu_j | \frac{1}{r_{12}} | \mu_i \mu_j \rangle - \langle \mu_i \mu_j | \frac{1}{r_{12}} | \mu_j \mu_i \rangle \right]$$

MÉTODO HARTREE-FOCK RESTRIITO (RHF) : NÃO HA ELETRONS DESIMPARELHADOS

- DOIS ELETRONS SÃO COLOCADOS EM CADA ORBITAL ESPACIAL COM SPINS CONTRÁRIOS:

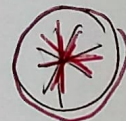
$$\int \Phi^* \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \Phi d\tilde{c} = \sum_{i=1}^n \int \mu_i^*(1) \hat{h}_i \mu_i(1) dq_1 = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \int \chi_i(1) \hat{h}_i \chi_i(1) d\tau_1$$

$$= 2 \sum_{i=1}^{n/2} h_{ii}$$



$$\int \Phi^* \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \Phi d\tilde{c} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left[\iint \mu_i^*(1) \mu_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_j(1) \mu_i(2) dq_1 dq_2 - \iint \mu_i^*(1) \mu_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_i(2) \mu_j(1) dq_1 dq_2 \right]$$

$$= 2 \cdot 2 \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j>i}^{n/2} J_{ij} - \frac{2 \cdot 2}{2} \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j>i}^{n/2} K_{ij} + \sum_{i=1}^{n/2} J_{ii}$$



A INTEGRAL DE COULOMB PARA ELETRONS EM ORBITAIS ESPACIAIS DISTINTOS (NÃO IMPORTA SE OS DOIS ELETRONS TEM SPINS IGUAIS OU CONTRÁRIOS)

A INTEGRAL DE TROCA PARA ELETRONS EM ORBITAIS ESPACIAIS DISTINTOS, QUE SOMENTE É DIFERENTE DE ZERO PARA ELETRONS DE MESMO SPIN

A INTEGRAL DE COULOMB PARA OS PARES DE ELETRONS, QUE OCUPAM UM DADO ORBITAL ESPACIAL

$$\int \Phi^* \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \Phi d\tilde{c} = \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2 J_{ij} - K_{ij})$$

AQUI ESTAMOS ASSUMINDO QUE INTEGRAIS DE TROCA COMO K_{11} EXISTEM, MAS $K_{11} = J_{11}$



$$\int \mu_i^*(1) \hat{h}_1 \mu_i(1) dq_1 = \int \chi_i^*(1) \hat{h}_1 \chi_i(1) d\vec{r}_1 \int \sigma_i^*(1) \sigma_i(1) ds_1$$

$$\iint \mu_i^*(1) \mu_j(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_i(1) \mu_j(2) dq_1 dq_2 = \iint \chi_i^*(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot \int \sigma_i^*(1) \sigma_i(1) ds_1 \int \sigma_j^*(2) \sigma_j(2) ds_2$$

$$\iint \mu_i^*(1) \mu_j(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_i(2) \mu_j(1) dq_1 dq_2 = \iint \chi_i^*(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot \int \sigma_i^*(1) \sigma_j(1) ds_1 \int \sigma_j^*(2) \sigma_i(2) ds_2$$

1 SE OS
 SPINS DE i E j
 FOREM IGUAIS. j E
 0 SE FOREM
 DIFERENTES



• ALÉM DISTO:

$$J_{ij} = J_{ji}$$

$$K_{ij} = K_{ji}$$

$$J_{ij} = \iint \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$K_{ij} = \iint \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

EX: $n=6$ ELÉTRONS

USANDO EQ. 1:

$$E_{RHF} = 2h_{11} + 2h_{22} + 2h_{33} + \boxed{4J_{12}} + \boxed{4J_{13}} + \boxed{4J_{23}} \\ - 2K_{12} - 2K_{13} - 2K_{23} + \boxed{J_{11} + J_{22} + J_{33}}$$

USANDO EQ. 2:

$$E_{RHF} = 2h_{11} + 2h_{22} + 2h_{33} + \boxed{2J_{11} - K_{11}} + \boxed{2J_{12} - K_{12}} \\ + \boxed{2J_{13} - K_{13}} + \boxed{2J_{21} - K_{21}} + \boxed{2J_{22} - K_{22}} + \boxed{2J_{23} - K_{23}} \\ + \boxed{2J_{31} - K_{31}} + \boxed{2J_{32} - K_{32}} + \boxed{2J_{33} - K_{33}}$$

MÉTODO GRÁFICO:

~~H~~ ③

~~H~~ ②

~~H~~ ①

$$E_{RHF} = 2h_{11} + 2h_{22} + 2h_{33} + 4J_{12} + 4J_{13} + 4J_{23} \\ - 2K_{12} - 2K_{13} - 2K_{23} + J_{11} + J_{22} + J_{33}$$