

Ex:

$$f(x,y) = x^2 - y$$

MINIMIZAR ESTA FUNÇÃO SUJEITA À  
CONDIÇÃO  $x + y = 1$

$$G(x,y) = f(x,y) - \lambda \phi(x,y)$$

$$\phi(x,y) = 0 \quad x + y - 1 = 0$$

$$G(x,y) = x^2 - y - \lambda(x + y - 1)$$

• VARIAÇÃO EM  $x$ .

$$\frac{\partial G(x,y)}{\partial x} = 2x - \lambda = 0 = 0$$

• VARIAÇÃO EM  $y$

$$\frac{\partial G(x,y)}{\partial y} = -1 - \lambda = 0$$

$$\begin{cases} 2x - \lambda = 0 \\ -1 - \lambda = 0 \quad (x-1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2x - \lambda = 0 \\ 1 + \lambda = 0 \end{cases}$$

$$2x + 1 = 0$$

$$x = -\frac{1}{2}$$

$$y = \frac{3}{2}$$

$$\lambda = 1$$

$$f(x,y)_{\min} = 0,25 - \frac{3}{2} = -1,25$$



$$\text{EX: } g(x) = 4f(x) + f(x)^2$$

$$\frac{dg(x)}{df(x)} = 4 \frac{df(x)}{df(x)} + \frac{d(f(x))^2}{df(x)} \Rightarrow \frac{d(f(x) \cdot f(x))}{df(x)}$$

$$\frac{dg(x)}{df(x)} = 4 \frac{df(x)}{df(x)} + \left[ \frac{f(x) df(x)}{df(x)} + \frac{f(x) df(x)}{df(x)} \right]$$

X  $df(x)$

$$dg(x) = 4 df(x) + 2 f(x) df(x)$$

VARIACÃO  
INFINITESIMAL  
EM  $g(x)$

VARIACÃO INFINITESIMAL  
EM  $f(x)$

$$g(x) \rightarrow g(x) + dg(x)$$

$$f(x) \rightarrow f(x) + df(x)$$

# EQUAÇÃO HARTREE-FOCK



- CONSIDERE A EQUAÇÃO DA ENERGIA HARTREE-FOCK EM TERMOS DOS SPIN-ORBITAIS:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \int \mu_i^*(1) \hat{h}_1 \mu_i(1) dq_1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2} \iint \mu_i^*(1) \mu_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_i(1) \mu_j(2) dq_1 dq_2 - \iint \mu_i^*(1) \mu_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_j(1) \mu_i(2) dq_1 dq_2 \right]$$

VEJA QUE ESTA EXPRESSÃO FOI REESCRITA QUANDO  $i=j$  AS DUAS INTEGRAIS SE CANCELAM. ASSIM ESTAMOS CONSIDERANDO TODOS OS PARES  $(i,j)$  E  $(j,i)$

- VAMOS VARIAR A FORMA DOS SPIN-ORBITAIS E BUSCAR A MENOR ENERGIA PARA O SISTEMA (TEOREMA VARIACIONAL). PORÉM, PRECISAMOS GARANTIR QUE OS SPIN-ORBITAIS CONTINUEM ORTONORMAIS. ISTO PODE SER FEITO ATRAVÉS DO MÉTODO DOS MULTIPLICADORES INDETERMINADOS DE LAGRANGE:

$$G(x,y,z) = F(x,y,z) - \lambda H(x,y,z)$$

- EX. DE VÍNCULO:  $h(x,y,z) = k = 0$
- $h(x,y,z) = k$  ( $k = \text{cte}$ )  $\left\{ \begin{array}{l} H \Rightarrow \text{VÍNCULO} \\ F \Rightarrow \text{FUNÇÃO DA QUAL SE PROCURA O MÍNIMO OU MÁXIMO} \end{array} \right.$
- CONDIÇÃO DE MÍNIMO OU MÁXIMO:

$$\partial G = 0$$

- ESTE MÉTODO PERMITE OBTER UMA FUNÇÃO SUJEITA A UMA CONDIÇÃO DE VÍNCULO:

$$\int \mu_i^*(1) \mu_j(1) dq_1 = \delta_{ij} \quad \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int \mu_i^*(1) \mu_j(1) dq_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \delta_{ij} = n$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \int \mu_i^*(1) \mu_j(1) dq_1 - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \delta_{ij} = 0$$

$\epsilon_{ij} \Rightarrow$  MULTIPLICADORES DE LAGRANGE

$n =$  NÚMERO DE ELÉTRONS

- ASSIM:

$$G = E_{HF} - \left( \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ \epsilon_{ij} \int \mu_i^*(1) \mu_j(1) dq_1 - \epsilon_{ij} \delta_{ij} \right] \right)$$

• VARIANDO A FORMA DOS SPW-ORBITAIS ( $\mu_i \rightarrow \mu_i + \partial\mu_i$ ):

$$\partial G = \partial E_{HF} - \partial \left\{ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [E_{ij} (\int \mu_i(1)^* \mu_j(1) dq_1 - \delta_{ij})] \right\} \quad \text{OK}$$

• ASSIM:

$$\partial E_{HF} = \sum_{i=1}^n \int \partial \mu_i(1)^* \hat{h}_1 \mu_i(1) dq_1 + \sum_{i=1}^n \int \mu_i(1)^* \hat{h}_1 \partial \mu_i(1) dq_1 \quad (1.1) \quad (1.2)$$

$$+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2} \left[ \iint \partial \mu_i(1)^* \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \mu_i(1) \mu_j(2) dq_1 dq_2 \right. \right. \quad (2.1)$$

12 13 23

$$+ \iint \mu_i(1)^* \partial \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \mu_i(1) \mu_j(2) dq_1 dq_2 \quad (2.2)$$

$$+ \iint \mu_i(1)^* \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \partial \mu_i(1) \mu_j(2) dq_1 dq_2 \quad (2.3)$$

$$+ \iint \mu_i(1)^* \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \mu_i(1) \partial \mu_j(2) dq_1 dq_2 \quad (2.4)$$

$$- \iint \partial \mu_i(1)^* \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \mu_j(1) \mu_i(2) dq_1 dq_2 \quad (3.1)$$

$$- \iint \mu_i(1)^* \partial \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \mu_j(1) \mu_i(2) dq_1 dq_2 \quad (3.2)$$

$$- \iint \mu_i(1)^* \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \partial \mu_j(1) \mu_i(2) dq_1 dq_2 \quad (3.3)$$

$$- \iint \mu_i(1)^* \mu_j(2) \frac{1}{r_{12}} \mu_j(1) \partial \mu_i(2) dq_1 dq_2 \quad (3.4)$$

$$\partial \left( \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ \underbrace{\epsilon_{ij}}_{\text{CONSTANTE}} \int \underbrace{\mu_i(1)^*}_{\text{CONSTANTE}} \mu_j(1) dq_1 - \delta_{ij} \epsilon_{ij} \right] \right) =$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \left[ \int \underbrace{\partial \mu_i(1)^*}_{(4.1)} \mu_j(1) dq_1 + \int \mu_i(1)^* \underbrace{\partial \mu_j(1)}_{(4.2)} dq_1 \right]$$

• MAS, CONSIDERANDO QUE TEMOS SOMATÓRIOS SOBRE TODOS OS PARES DE SPIN-ORBITAIS  $i \in j$ ,  $(i,j) \in (j,i)$ , E QUE A MERA TROCA DO RÓTULO DAS VARIÁVEIS DE INTEGRAÇÃO NÃO ALTERA SEUS RESULTADOS:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \iint \underbrace{\partial \mu_i(1)^*}_{\Delta} \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\mu_i(1) \mu_j(2)}_{\Delta} dq_1 dq_2 \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \iint \underbrace{\partial \mu_j(1)^*}_{\Delta} \mu_i(2)^* \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\mu_j(1) \mu_i(2)}_{\Delta} dq_1 dq_2 \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \iint \underbrace{\partial \mu_j(2)^*}_{\Delta} \mu_i(1)^* \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\mu_j(2) \mu_i(1)}_{\Delta} dq_1 dq_2 \quad (2.1) = (2.2) \end{aligned}$$

• OU SEJA, POR CONTA DOS SOMATÓRIOS OS ÍNDICES  $i \in j$  PODEM SER TROCADOS.

• DE FORMA ANALÓGA, DENTRO DOS SOMATÓRIOS:

$$(2.3) = (2.4) \quad (3.1) = (3.2) \quad (3.3) = (3.4)$$

• ALÉM DISTO, PARA OPERADORES HERMITIANOS:

$$\boxed{\int f^* \hat{A} g d\tilde{c} = \int g (\hat{A} f)^* d\tilde{c}} \quad f \in g \Rightarrow \text{FUNÇÕES BEM COMPORTADAS}$$

$$\int \mu_i(1)^* \hat{h}_1 \mu_j(1) dq_1 = \int \mu_j(1) (\hat{h}_1 \mu_i(1))^* dq_1 = \int \mu_j(1) \hat{h}_1^* \mu_i(1)^* dq_1$$

$$\iint \mu_i(1)^* \mu_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} \partial \mu_i(1) \mu_j(2) dq_1 dq_2 = \iint \mu_j(2) \mu_i(1) \frac{1}{r_{12}} \partial \mu_i(1)^* \mu_j(2)^* dq_1 dq_2$$

$$\iint \mu_i(2)^* \mu_j(1)^* \frac{1}{r_{12}} \mu_j(2) \partial \mu_i(1) dq_1 dq_2 = \iint \mu_j(2) \mu_i(1) \frac{1}{r_{12}} \mu_j(1)^* \mu_i(2)^* dq_1 dq_2$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \int \mu_i(1)^* \partial \mu_j(1) dq_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ji} \int \mu_j(1)^* \partial \mu_i(1) dq_1 \quad \leftarrow \text{POR CONTA DOS SOMATÓRIOS} \quad (3)$$

• ASSIM:

$$\begin{aligned} \mathcal{G} = & \sum_{i=1}^n \left\{ \langle \partial_{u_i} \hat{H} | u_i \rangle + \sum_{j=1}^n \left[ \langle \partial_{u_i} u_j | u_i u_j \rangle - \langle \partial_{u_i} u_j | u_j u_i \rangle \right] \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \langle \partial_{u_i} | u_j \rangle \right\} + \sum_{i=1}^n \left\{ \langle \partial_{u_i} \hat{H} | u_i \rangle^* \right. \\ & \left. + \sum_{j=1}^n \left[ \langle \partial_{u_i} u_j | u_i u_j \rangle^* - \langle \partial_{u_i} u_j | u_j u_i \rangle^* \right] \right. \\ & \left. - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij}^* \langle \partial_{u_i} | u_j \rangle^* \right\} = 0 \end{aligned}$$

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*$$

OS MULTIPLICADORES S\~AO ELEMENTOS DE UMA MATRIZ HERMITIANA

• VAMOS DEFINIR OS OPERADORES DE COULOMB E DE TROCA:

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(1) f(1) &= f(1) \int u_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} u_j(2) dq_2 \\ \hat{K}_j(1) f(1) &= u_j(1) \int u_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} f(2) dq_2 \end{aligned}$$

EM TERMOS DE SPIN-ORBITAIS

• ASSIM:

$$\begin{aligned} \mathcal{G} = & \sum_{i=1}^n \left\{ \langle \partial_{u_i} \hat{H} | u_i \rangle + \langle \partial_{u_i} | \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | u_i \rangle - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \langle \partial_{u_i} | u_j \rangle \right\} \\ & + \text{COMPLEXO CONJUGADO} = 0 \\ \mathcal{G} = & \sum_{i=1}^n \left\{ \langle \partial_{u_i} | \hat{H} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | u_i \rangle - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} | u_j \rangle \right\} \end{aligned}$$

+ COMPLEXO CONJUGADO = 0

• COMO A VARIAÇÃO NOS SPINS-ORBITAIS \u00c9 ARBITR\u00c1RIA PARA QUE \mathcal{G}=0 A SEGUINTE QUANTIDADE DEVE SER IGUAL A ZERO PARA TODO VALOR DE i:

$$\left\{ \hat{h} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \mu_i - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \mu_j = 0$$

• OU SEJA:

$$\left\{ \hat{h} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \mu_i = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \mu_j$$

$$\hat{F} \mu_i = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \mu_j$$

$i = 1, 2, \dots, n$

• PORÉM, É POSSÍVEL FAZER UMA TRANSFORMAÇÃO UNITÁRIA DOS SPIN-ORBITAIS DE TAL FORMA QUE:

$$\left\{ \hat{h} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j' - \hat{K}_j') \right\} \mu_i' = \epsilon_i' \mu_i'$$

$\mu_i'$  ⇒ SPIN-ORBITAIS CANÔNICOS

• OU AINDA (REMOVENDO O ÍNDICE '):

$$\hat{F} \mu_i = \epsilon_i \mu_i$$

← EQUAÇÃO DE AUTOVALORES E AUTOVECTORES DO OPERADOR DE FOCK

$\hat{F}$  ⇒ OPERADOR DE FOCK

$i = 1, 2, 3, \dots, n$

EQUAÇÃO HARTREE-FOCK RESTRITO

SISTEMA DE  $n$  EQUAÇÕES ACOPLADAS

• NESTE CASO:

$$\mu_i = \chi_i \alpha \quad \text{OU} \quad \mu_i = \chi_i \beta$$

• ASSIM:

$$\hat{F}(1) \chi_i(1) \alpha(1) = \epsilon_i \chi_i(1) \alpha(1)$$

• MULTIPLICANDO DO LADO ESQUERDO POR  $\alpha^*$  E INTEGRANDO EM TERMOS DA COORDENADA DE SPIN:

$$\int \alpha(1)^* \hat{F}(1) \alpha(1) ds_1 \underbrace{\chi_i(1)}_{\substack{\text{SOMENTE} \\ \text{DEPENDE} \\ \text{DAS COORDENADAS} \\ \text{ESPACIAIS}}} = \epsilon_i \chi_i(1) \int \alpha(1)^* \alpha(1) ds_1 = \epsilon_i \chi_i(1)$$



# TRANSFORMAÇÃO UNITÁRIA DOS SPIN-ORBITAIS

- VAMOS ANALISAR O EFEITO DA SEGUINTE TRANSFORMAÇÃO SOBRE OS SPIN-ORBITAIS:

$$\begin{pmatrix} u_1'(1) & u_2'(1) & \dots & u_n'(1) \\ u_1'(2) & u_2'(2) & \dots & u_n'(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1'(m) & u_2'(m) & \dots & u_n'(m) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \dots & u_n(n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \dots & U_{1n} \\ U_{21} & U_{22} & \dots & U_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{n1} & U_{n2} & \dots & U_{nn} \end{pmatrix}$$

$$u' = uU$$

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(u)$$

- OU SEJA:

$$u_a' = \sum_{i=1}^n u_i \cdot U_{ia}$$

- VAMOS CONSIDERAR

$$U^\dagger U = U U^\dagger = 1$$

UMA TRANSFORMAÇÃO UNITÁRIA: (QUE PRESERVA A ORTONORMALIDADE)

ONDE  $U^\dagger \Rightarrow$  TRANSPOSTO CONJUGADO DE  $U$

$$(U_{ab})^\dagger = U_{ba}^*$$

- ASSIM:

$$\sum_{a=1}^n \hat{f}_a' = \sum_{a=1}^n \int \frac{u_a'^*(1) u_a'(1)}{r_{12}} dq_1 = \sum_{a=1}^n \int \frac{\sum_{i=1}^n u_i U_{ia}^* \sum_{j=1}^n u_j U_{ja}}{r_{12}} dq_1$$

$$\sum_{a=1}^n \hat{f}_a' = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{a=1}^n (U_{ia}^* U_{ja}) \int \frac{u_i^*(1) u_j(1)}{r_{12}} dq_1 = \sum_{i=1}^n \hat{f}_i$$

$$(U U^\dagger)_{ij} = \delta_{ij}$$

$$\hat{f}'(1) = \hat{f}(1)$$

O MESMO OCORRE PARA O OPERADOR DE TROCA. O OPERADOR DE FOCK NÃO SE ALTERA FRENTE A UMA TRANSFORMAÇÃO UNITÁRIA. (1.1)

• ASSIM:

$$\hat{f}(1) u_b = \sum_{j=1}^n \epsilon_{bj} u_j$$

• MULTIPLICANDO  
INTTEGRANDO:

À ESQUERDA POR  $u_a^*$

$$\langle u_a | \hat{f} | u_b \rangle = \sum_{j=1}^n \epsilon_{bj} \underbrace{\langle u_a | u_j \rangle}_{\delta_{aj}} = \epsilon_{ba} = \overbrace{\epsilon_{ab}^* = \epsilon_{ab}}^{\epsilon_{ab} \text{ REAL}}$$

• ENTÃO:

$$\epsilon'_{ba} = \langle u'_a | \hat{f} | u'_b \rangle = \sum_{i=1}^n U_{ia}^* \sum_{j=1}^n U_{jb} \underbrace{\langle u_i | \hat{f} | u_j \rangle}_{\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ij}}$$

• OU SEJA:

$$\boxed{\epsilon' = U^\dagger \epsilon U}$$

• MAS,  $\epsilon$  POSITIVO ESCOLHER A MATRIZ  
 $U$  TAL QUE:

$$\boxed{\epsilon' = \begin{pmatrix} \epsilon'_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon'_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon'_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \epsilon'_n \end{pmatrix}}$$

• O QUE RESULTA EM:

$$\boxed{\hat{f}'(1) u'_i = \epsilon'_i u'_i}$$

• ASSIM:

$$\int \alpha(1)^* \hat{f}(1) \alpha(1) ds_1 = \int \alpha(1)^* \hat{h}_1 \alpha(1) ds_1 \quad (1)$$

$$+ \int \alpha(1)^* \sum_{j=1}^n \hat{f}_j(1) \alpha(1) ds_1 - \int \alpha(1)^* \sum_{j=1}^n \hat{K}_j(1) \alpha(1) ds_1 \quad (2) \quad (3)$$

$$(1) = \hat{h}_1 \int \alpha(1)^* \alpha(1) ds_1 = \hat{h}_1$$

METADE DOS ELÉTRONS TEM SPIN  $\alpha$  E METADE TEM SPIN  $\beta$

$$(2) = \int \alpha(1)^* \left( \sum_{j=1}^{n/2} \hat{f}_j(1) + \sum_{j'=1}^{n/2} \hat{f}_{j'}(1) \right) \alpha(1) ds_1$$

SPIN  $\alpha$                       SPIN  $\beta$

$\mu_j = \chi_j \alpha$   
 $\mu_j = \chi_j \beta$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} \int \alpha(1)^* \left( \iint \frac{\chi_j^*(2) \alpha(2)}{r_{12}} + \frac{\chi_j(2) \alpha(2)}{r_{12}} \right) \alpha(1) ds_1$$

$$+ \sum_{j'=1}^{n/2} \int \alpha(1)^* \left( \iint \frac{\chi_{j'}^*(2) \beta(2)}{r_{12}} + \frac{\chi_{j'}(2) \beta(2)}{r_{12}} \right) \alpha(1) ds_1$$

TERMS QUE SOMENTE DEPENDEM DE COORDENADAS ESPACIAIS

$$= \sum_{j=1}^{n/2} \int \frac{\chi_j^*(2) \chi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \int \alpha(1)^* \alpha(1) ds_1 \int \alpha(2)^* \alpha(2) ds_2$$

$$+ \sum_{j'=1}^{n/2} \int \frac{\chi_{j'}^*(2) \chi_{j'}(2)}{r_{12}} dr_2 \int \alpha(1)^* \alpha(1) ds_1 \int \beta(2)^* \beta(2) ds_2$$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} \hat{J}_j + \sum_{j'=1}^{n/2} \hat{J}_{j'} = \sum_{j=1}^{n/2} 2 \hat{J}_j$$

OPERADOR DE COULOMB EM TERMOS DOS ORBITAIS ESPACIAIS

$$\textcircled{3} = \int \alpha(1)^\dagger \left( \sum_{j=1}^{n/2} \hat{K}_j(1) + \sum_{j'=1}^{n/2} \hat{K}'(1) \right) \alpha(1) ds_1$$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} \int \alpha(1)^\dagger \left( \int \underbrace{\chi_j(2)^\dagger}_{\text{}} \alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\chi_j(2)}_{\text{}} \alpha(2) \alpha(1) dr_2 ds_2 \right) ds_1$$

$$+ \sum_{j'=1}^{n/2} \int \alpha(1)^\dagger \left( \int \underbrace{\chi_{j'}(2)^\dagger}_{\text{}} \beta(2)^\dagger \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\chi_{j'}(2)}_{\text{}} \alpha(2) \beta(1) dr_2 ds_2 \right) ds_1$$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} \int \frac{\chi_j(2)^\dagger \chi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \int \alpha(2)^\dagger \alpha(2) ds_2 \int \alpha(1)^\dagger \alpha(1) ds_1$$

$$+ \sum_{j'=1}^{n/2} \int \frac{\chi_{j'}(2)^\dagger \chi_{j'}(2)}{r_{12}} dr_2 \int \beta(2)^\dagger \alpha(2) ds_2 \int \alpha(1)^\dagger \beta(1) ds_1$$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} \hat{K}_j$$

OPERADOR DE TROCA  
EM TERMOS DOS  
ORBITAS ESPACIAIS

ENTÃO:

$$\left\{ \hat{H} + \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \chi_i = \epsilon_i \chi_i$$

$$\hat{J}_j \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad i=1,2,\dots, \frac{n}{2}$$

$$\hat{J}_j(1) \chi_i(1) = \int \frac{\chi_j(2)^\dagger \chi_j(2)}{r_{12}} dr_2 \chi_i(1)$$

VEJA QUE:

$$\hat{K}_j(1) \chi_i(1) = \int \frac{\chi_j(2)^\dagger \chi_i(2)}{r_{12}} dr_2 \chi_j(1)$$

# TEOREMA DE KOOPMANS

- VAMOS CONSIDERAR A EQUAÇÃO DE FOCK:

$$\hat{f}\mu_i = \epsilon_i \mu_i$$

- AO MULTIPLICAR À ESQUERDA POR  $\mu_i^*$  E INTEGRAR:

$$\int \mu_i^* \hat{f} \mu_i d\tau = \epsilon_i \int \mu_i^* \mu_i d\tau \quad (1)$$

$$\epsilon_i = \int \mu_i^* \hat{f} \mu_i d\tau$$

- MAS  $\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ . ENTÃO:

$$\epsilon_i = \int \mu_i^* \hat{h} \mu_i d\tau + \sum_{j=1}^n \left[ \int \mu_i^* \hat{J}_j \mu_i d\tau - \int \mu_i^* \hat{K}_j \mu_i d\tau \right]$$

$$\epsilon_i = \langle \mu_i | \hat{h} | \mu_i \rangle + \sum_{j=1}^n \left[ \langle \mu_i | \hat{J}_j | \mu_i \rangle - \langle \mu_i | \hat{K}_j | \mu_i \rangle \right]$$

- AGORA VAMOS CONSIDERAR UM SISTEMA COM  $n$  ELÉTRONS:

$$E_{HF}^n = \sum_{i=1}^n \langle \mu_i | \hat{h} | \mu_i \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \left[ \langle \mu_i \mu_j | \frac{1}{r_{12}} | \mu_i \mu_j \rangle - \langle \mu_i \mu_j | \frac{1}{r_{12}} | \mu_j \mu_i \rangle \right]$$

$$E_{HF}^n = \sum_{i=1}^n \langle \mu_i | \hat{h} | \mu_i \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \left[ \langle \mu_i | \hat{J}_j | \mu_i \rangle - \langle \mu_i | \hat{K}_j | \mu_i \rangle \right]$$

- VEJA QUE A ENERGIA HARTREE-FOCK IGUAL À SOMA DAS ENERGIAS  $\epsilon_i$ : NÃO É

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i = \sum_{i=1}^n \langle \mu_i | \hat{h} | \mu_i \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ \langle \mu_i | \hat{J}_j | \mu_i \rangle - \langle \mu_i | \hat{K}_j | \mu_i \rangle \right]$$

- OU SEJA:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ \langle \mu_i | \hat{J}_j | \mu_i \rangle - \langle \mu_i | \hat{K}_j | \mu_i \rangle \right]$$

• AGORA VAMOS CONSIDERAR UM SISTEMA COM  $n-1$  ELÉTRONS DE FORMA QUE OS SPINS ORBITAIS AINDA SEJAM AQUELES DO SISTEMA COM  $n$  ELÉTRONS (REMOVENDO O SPIN-ORBITAL  $m_l$ ):

$$E_{HF}^{n-1} = \sum_{i \neq l}^n \langle m_i | \hat{h} | m_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq l}^n \sum_{j \neq l}^n [\langle m_i | \hat{f}_j | m_i \rangle - \langle m_i | \hat{k}_j | m_i \rangle]$$

• NESTE CASO, A ENERGIA DE IONIZAÇÃO DO ELÉTRON NO SPIN-ORBITAL  $l$  É DADA POR:

$$E_I = E_{HF}^{n-1} - E_{HF}^n = -\langle m_l | \hat{h} | m_l \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [\langle m_i | \hat{f}_l | m_i \rangle - \langle m_i | \hat{k}_l | m_i \rangle] - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n [\langle m_l | \hat{f}_j | m_l \rangle - \langle m_l | \hat{k}_j | m_l \rangle]$$

VEJA QUE HÁ UM CANCELAMENTO DE  $f_{ll}$  E  $k_{ll}$

VEJA QUE HÁ UM CANCELAMENTO DE  $f_{ll}$  E  $k_{ll}$

TROCA DOS ÍNDICES DAS VARIÁVEIS DE INTEGRAÇÃO ( $f_{ij} = f_{ji}$ ):

• MAS:

$$\langle m_i | \hat{f}_j | m_i \rangle = \langle m_i | m_l m_i m_i \rangle = \langle m_i m_i | m_i m_i \rangle = \langle m_l | \hat{f}_i | m_l \rangle$$

$$\langle m_i | \hat{k}_l | m_i \rangle = \langle m_i | m_l m_i m_i \rangle = \langle m_i m_i | m_i m_i \rangle = \langle m_l | \hat{k}_i | m_l \rangle$$

• ENTÃO:

$$E_I = -\langle m_l | \hat{h} | m_l \rangle - \sum_{j=1}^n [\langle m_l | \hat{f}_j | m_l \rangle - \langle m_l | \hat{k}_j | m_l \rangle] = -\epsilon_l$$

• O SEJA, O NEGATIVO DAS ENERGIAS DOS ORBITAIS OCUPADOS CORRESPONDE À ENERGIA DE IONIZAÇÃO. PORÉM ESTE TEOREMA ASSUME QUE OS SPIN-ORBITAIS PERMANECEM OS MESMOS APÓS A IONIZAÇÃO (A RELAXAÇÃO DOS ORBITAIS NÃO É CONSIDERADA).

MAS COMO OS ERROS DE RELAXAÇÃO E DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA PODEM SE ANULAR, ESTA COSTUMA SER UMA BOA APROXIMAÇÃO. (9)

EX: MOLECULA DE HF

TROCAR POR EXEMPLO PARA ÁGUA !!!

HF/6-31 G(d,p)

$E_{HOMO} = -0,6287 \text{ u.e.} = -17,11 \text{ eV}$

$E_I \approx 17,1 \text{ eV}$

$E_I (EXP) = 16,03 \text{ eV}$

• INCLUIR DADOS PARA  $C_{1s}$  !!!

• O TEOREMA DE KOOPMANS TAMBÉM FORNECE UMA EXPLICAÇÃO PARA OS  $E_i$  DE ORBITAIS VAZIOS. O NEGATIVO DESTES VALORES SERIA A AFINIDADE ELETRÔNICA CONSIDERANDO ORBITAIS "CONGELADOS". PORÉM, OS RESULTADOS SÃO NESTES CASOS SÃO MUITO RUINS DENTRO DO MÉTODO HF.

$E_a < 0 \Rightarrow$  ANION SERIA ESTÁVEL EM RELAÇÃO AO ÁTOMO NEUTRO.

$E_I = E_{HF} (CATION) - E_{HF}$

$E_{RELAX} \Rightarrow$  TENDE A REDUZIR  $E_I$

$\Delta E_{CORREL} \Rightarrow$  TENDE A AUMENTAR  $E_I$