

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1o semestre de 2021 Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: <https://zoom.us/j/198853668>

Senha: 449916

Estrutura Eletrônica de Moléculas

**Tópicos adicionais sobre O Método de Hartree-Fock.
(Conclusão do Curso)**

Tópicos adicionais sobre
Hartree-Fock

$$F\varphi_i = \sum_j \varphi_j \lambda_{ji}$$

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

$$F\varphi_1 = \varphi_1 \lambda_{11} + \varphi_2 \lambda_{21} + \dots$$

$$F\varphi_2 = \varphi_1 \lambda_{12} + \varphi_2 \lambda_{22} + \dots$$

⋮

$$F\varphi_n = \varphi_1 \lambda_{1n} + \varphi_2 \lambda_{2n} + \dots$$

$$F\varphi = \varphi \lambda$$

$$\varphi \rightarrow \text{---} \quad 1 \times n$$

$$\lambda \rightarrow \left(\quad \right) \quad n \times n$$

notação matricial

Considere a transformação

$$\varphi' = \varphi W$$

$$W W^+ = W^+ W = 1 \Rightarrow \varphi = \varphi' W^+$$

Então

$$F\varphi = \varphi \lambda$$

$$F\varphi' W^+ = \varphi' W^+ \lambda$$

$$F\varphi' \underbrace{W^+ W}_1 = \varphi' \underbrace{W^+ \lambda W}_{\text{diagonal}}$$

$$F\varphi' = \varphi' \epsilon$$

$F\varphi_1$

Note

$$\varphi' \epsilon \Rightarrow \underbrace{(1 \times n) \cdot (n \times n)}_{(1 \times n) \text{ mas}}$$

$$W^+ \lambda W = \epsilon$$

note

$$\lambda W = W \epsilon = \epsilon W$$

$$\boxed{\lambda W = \epsilon W}$$

W diagonaliza λ

ϵ é diagonal $\begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & \\ & \epsilon_2 & & 0 \\ & & \epsilon_3 & \dots \\ & 0 & & \dots \end{pmatrix}$

$\begin{pmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 & \dots \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \epsilon_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \epsilon_3 & \dots \\ & & & \dots \end{pmatrix}$

$\varphi_1 \epsilon_1 \quad \varphi_2 \epsilon_2 \quad \varphi_3 \epsilon_3$

\Downarrow

$F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$ ou $\boxed{F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i}$

① $\psi = \det \varphi$

$\psi' = \det \varphi' = \det \varphi \cdot \underbrace{\det U}_1 = \det \varphi = \psi$

ψ é invariante

Note $\varphi_j = \sum_{\nu} \varphi'_{\nu} U_{\nu j}$
 $\sum_{\nu} \varphi'_{\nu} U_{j\nu}$

② $F = F(\varphi) = h + \sum_j (J_j - K_j)$

onde $J_j = \langle \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \rangle$ não é invariante

mas $\sum_j J_j = \sum_j \sum_{\mu, \nu} \langle \varphi'_{\mu} U_{j\mu} | \frac{1}{r_{12}} | \varphi'_{\nu} U_{j\nu} \rangle$
 $= \sum_j \underbrace{U_{j\mu}^* U_{j\nu}}_{\delta_{\mu\nu}} \sum_{\mu, \nu} \langle \varphi'_{\mu} | \frac{1}{r_{12}} | \varphi'_{\nu} \rangle = \sum_{\nu} \langle \varphi'_{\nu} | \frac{1}{r_{12}} | \varphi'_{\nu} \rangle = \sum_{\mu} J'_{\mu}$

Então $F' = F$

$$\psi' = \psi$$

$$\Rightarrow \boxed{F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i}$$

Invariante fundamental

Considere a (matriz densidade de Fock-Dirac)

$$\rho(x, x') = \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') = \sum_i \begin{matrix} | \varphi_i \rangle \\ (x) \end{matrix} \begin{matrix} \langle \varphi_i | \\ (x') \end{matrix}$$

1) hermiteana

$$\rho^*(x, x') = \sum_i \varphi_i^*(x) \varphi_i(x') = \sum_i \varphi_i(x') \varphi_i^*(x) = \rho(x', x)$$

2) traço finito

$$\int \rho(x, x) dx = \sum_i \int \varphi_i(x) \varphi_i^*(x) dx = N$$

3) ρ é invariante por transformação unitária

$$\varphi'_i = \sum_{\mu} \varphi_{\mu} a_{\mu i} \Rightarrow$$

$$\rho'(x, x') = \sum_i \varphi'_i(x) \varphi'^*_i(x') = \sum_{i, \mu, \nu} \varphi_{\mu}(x) a_{\mu i} \varphi_{\nu}^*(x') a_{\nu i}^*$$

$$= \sum_i \underbrace{a_{\mu i} a_{\nu i}^*}_{\delta_{\mu\nu}} \sum_{\mu, \nu} \varphi_{\mu}(x) \varphi_{\nu}^*(x')$$

Se a é unitária $a a^{\dagger} = a^{\dagger} a = 1$ então

$$\rho'(x, x') = \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(x) \varphi_{\mu}^*(x') = \rho(x, x')$$

Mostre que satisfaz multiplicação matricial

$$\int \rho(x,y) \rho(y,x') dy = \rho(x,x')$$

Solução de Hartree-Fock

$$F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

A) solução numérica: átomos, moléculas diatômicas,
... moléculas pequenas

B) solução algébrica

selecione um conjunto de funções base conhecidos
 $\{\chi_\mu\}$ conhecidos!

$$\varphi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} C_{\mu i}$$

\Rightarrow matricial $\varphi = X C$

C é retangular

$$F \varphi = \varphi \epsilon$$

$$F X C = X C \epsilon \quad \text{então } X^{\dagger} \rightarrow \text{à esquerda}$$

$$X^{\dagger} F X C = X^{\dagger} X C \epsilon$$

$$X^{\dagger} X = \underbrace{(n+1) \cdot (1 \times n)}_{n \times n}$$

$$\boxed{F C = S C \epsilon}$$

\downarrow
eq. autovalor.

$$F = X^{\dagger} F X$$

$$S = X^{\dagger} X$$

$$FC = SCE$$

ortogonalização simétrica

Seja $C' = S^{1/2} C$ ou $C = S^{-1/2} C'$

$$y = XC = X \underbrace{S^{-1/2}}_{\text{Seja } X' = XS^{-1/2}} C'$$

X' é ortogonal

$$(X')^T \cdot X' = S^{-1/2} \underbrace{X \cdot X^T}_S S^{-1/2} = I$$

X' é ortogonal

Portanto

$$F' C' = C' E$$

autovalor em forma ortogonal.

onde

$$F' = S^{-1/2} \cdot F \cdot S^{-1/2}$$

E é invariante

$$F' C' = \underbrace{S^{-1/2} X F X S^{-1/2}}_{F'} \cdot \underbrace{S^{-1/2} C}_{C'} = S^{-1/2} C E$$

$$S^{-1/2} F C = S^{-1/2} C E$$

$$\Rightarrow S^{+1/2} \Rightarrow \boxed{FC = SCE}$$

Como $\psi = \sum c_i \varphi_i$

$$\varphi_i = \sum_{\mu} X_{\mu} C_{\mu i} \quad \text{dependência com base}$$

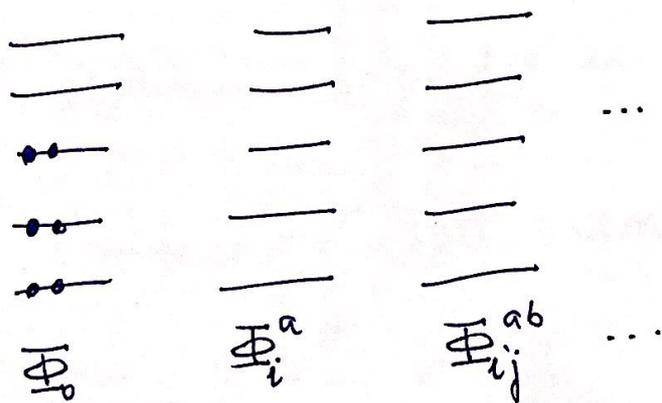
$$E_{\text{HF}} \longrightarrow E_{\text{SCF}}$$

Lembre

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{ex}}^{\text{NR}} - E_{\text{HF}}$$

Note $F\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$: φ_i é conjunto completo no espaço de 1-partícula (auto função de $F = F^{\dagger}$)

$$\Phi_0 = \Phi_{\text{SCF}} \Rightarrow \Phi_{\text{HF}}$$

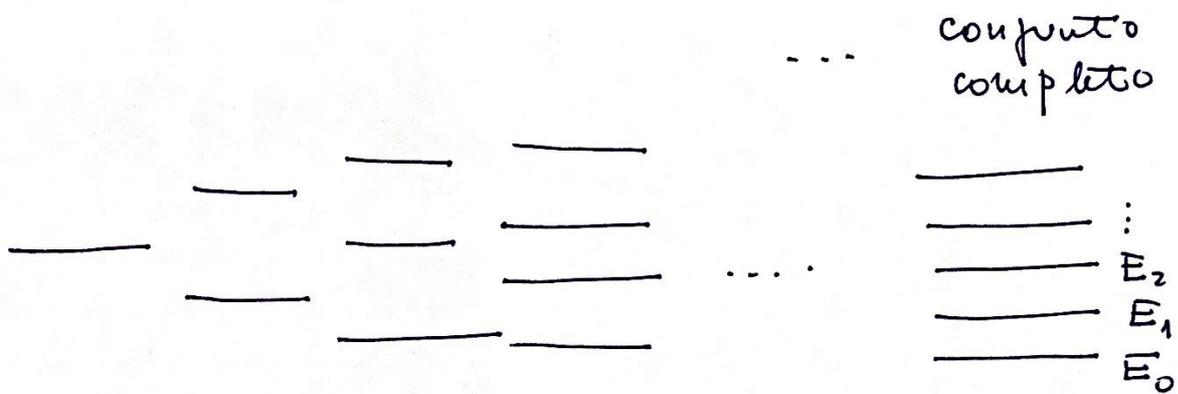


$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

Interação de configurações

$$H\psi = E\psi \Rightarrow$$

$$\det [H - E I] = 0$$



Hylleraas - Undheim - MacDonald (Variacional) CI e'

Teorema de Brillouin

$$\langle \Phi_i^a | H | \Phi_{SCF} \rangle = 0$$

* Correlação a partir de Φ_{ij}^{ab}

Tratamento Perturbativo (Møller-Plesset)

$$E_{SCF} = E^{(0)} + E^{(1)}$$

* Correlação a partir de segunda ordem