

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

Esta apostila se destina aos meus alunos das disciplinas de Métodos de Dinâmica Molecular Ab Initio, Estrutura Eletrônica e Química Quântica Computacional.

PODE CONTER ERROS.

MÉTODOS DE DINÂMICA MOLECULAR E ESTRUTURA ELETRÔNICA

Prof.: Dr. Ademir J. Camargo

Atualizada em 11/05/2021

SUMÁRIO

1	REVISÃO MATEMÁTICA	7
1.1	CÁLCULO VARIACIONAL	7
1.2	OBTENÇÃO DAS EQUAÇÕES DE EULER-LAGRANGE	8
1.3	OPERADOR δ	13
1.4	FORMAS ALTERNATIVAS DE EULER-LAGRANGE	14
1.5	VÁRIAS VARIÁVEIS DEPENDENTES.....	15
1.6	RESTRIÇÃO HOLONÔMICA	16
1.7	DERIVADAS DE FUNCIONAIS.....	20
1.7.1	<i>Regra da soma</i>	22
1.7.2	<i>Regra do produto</i>	23
1.7.3	<i>Regra da cadeia</i>	23
1.8	DERIVADA FUNCIONAL EM UMA DIMENSÃO	25
1.9	DERIVADA FUNCIONAL EM VÁRIAS DIMENSÕES	26
1.10	EXEMPLOS DE DERIVADA FUNCIONAL	28
1.10.1	<i>A função delta de Dirac</i>	28
1.10.2	<i>Funcional da energia de Thomas-Fermi</i>	29
1.10.3	<i>Funcional da energia cinética de Thomas-Fermi</i>	29
1.10.4	<i>Funcional da energia potencial de interação elétron-núcleo</i>	30
1.10.5	<i>Funcional da energia potencial de interação elétron-elétron</i>	30
1.10.6	<i>Funcional da energia cinética de weizsäcker</i>	31
1.11	MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS	33
1.12	ALGORITMO VERLET.....	36
1.13	ALGORITMO VELOCITY VERLET	37
1.14	ALGORITMO <i>LEAP-FROG</i>	38
1.15	CÁLCULO NUMÉRICO DAS FORÇAS.....	40
1.16	GRUPO	40
1.17	CORPO OU FIELD	41
1.18	ESPAÇO VETORIAL LINEAR.....	42
1.19	PRODUTO INTERNO.....	44
1.20	NORMA	47
1.21	ESPAÇO DE HILBERT.....	48

1.22	OPERADOR LINEAR	49
1.22.1	<i>Transposto do operador na notação de Dirac</i>	53
1.22.2	<i>Complexo conjugado do operador na notação de Dirac</i>	53
1.22.3	<i>Operador adjunto ou conjugado hermitiano.....</i>	53
1.22.4	<i>Operador hermitiano ou autoadjunto e antihermitiano</i>	53
1.22.5	<i>Relações úteis.....</i>	54
1.22.6	<i>Mudança de bases.....</i>	54
1.22.7	<i>Autovalores e autovetores.....</i>	57
1.22.8	<i>O valor esperado de um operador hermitiano é real.</i>	58
1.22.9	<i>Os autovalores de um operador hermitiano são reais</i>	58
1.22.10	<i>Os autovetores de um operador hermitiano são ortogonais.....</i>	58
1.23	A FUNÇÃO DELTA DE DIRAC.....	59
1.24	CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE.....	59
1.24.1	<i>Funções de base de Slater e gaussianas</i>	59
1.24.2	<i>Tipos de conjuntos de funções de base.....</i>	61
1.24.3	<i>Conjuntos de funções de base split-valence de Pople.....</i>	62
1.25	SÉRIE DE FOURIER	65
1.25.1	<i>Forma complexa da série de Fourier</i>	68
1.25.2	<i>Integral de Fourier e transformada de Fourier.....</i>	69
1.25.3	<i>Variáveis conjugadas.....</i>	72
1.25.4	<i>Transformada seno e cosseno de Fourier</i>	73
1.25.5	<i>Transformada discreta de Fourier</i>	74
1.25.6	<i>Forma vetorial da DFT</i>	76
1.26	ONDAS PLANAS	78
1.27	TEOREMA VARIACIONAL.	79
1.28	UNIDADES ATÔMICAS.....	80
1.29	ORTOGONALIZAÇÃO DE GRAM-SCHMIDT	82
2	POSTULADOS DA MECÂNICA QUÂNTICA	84
2.1	PRIMEIRO POSTULADO	84
2.2	SEGUNDO POSTULADO	84
2.3	TERCEIRO POSTULADO.....	85
2.4	QUARTO POSTULADO.....	86
2.4.1	<i>Caso discreto não degenerado</i>	86
2.4.2	<i>Caso discreto degenerado</i>	87

2.4.3	<i>Caso contínuo não degenerado</i>	88
2.5	QUINTO POSTULADO	89
2.6	SEXTO POSTULADO	90
2.7	FASES GLOBAIS	91
2.8	PRIMEIRA QUANTIZAÇÃO	92
2.8.1	<i>Colchete de Poisson</i>	92
2.8.2	<i>Propriedades dos colchetes de Poisson</i>	93
2.8.3	<i>Teorema de Poisson</i>	93
2.9	VALORES MÉDIOS.....	94
2.10	TEOREMA DE EHRENFEST.....	95
2.11	FORMALISMO NOS ESPAÇOS DAS POSIÇÕES E MOMENTOS	96
3	DINÂMICA MOLECULAR	100
3.1	INTRODUÇÃO À DINÂMICA MOLECULAR	100
3.2	DINÂMICA MOLECULAR DIABÁTICA	102
3.3	TEOREMA ADIABÁTICO	107
3.4	DINÂMICA MOLECULAR ADIABÁTICA.....	110
3.5	DM DE BORN-OPPENHEIMER QUÂNTICA.....	112
3.6	DM DE BORN-OPPENHEIMER SEMIQUÂNTICA.....	113
3.7	DINÂMICA MOLECULAR TDSCF	116
3.8	DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST	123
3.9	DINÂMICA MOLECULAR SURFACE-HOPPING	131
3.10	DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO	136
3.10.1	<i>Teorema de Hellman-Feymann</i>	138
3.10.2	<i>Car-Parrinello dentro do formalismo de KS</i>	141
4	MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	145
4.1	MÉTODO DE HARTREE.....	145
4.2	MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	149
4.2.1	<i>Função de onda antissimétrica e determinante de Slater</i>	149
4.2.2	<i>A função de onda de Slater é normalizada</i>	151
4.2.3	<i>Partição da densidade eletrônica</i>	152
4.2.4	<i>Formalismo matemático do método HF</i>	153
4.2.5	<i>Equações de Hartree-Fock para sistemas de camada fechada</i>	164
4.2.6	<i>Equações de Hartree-Fock-Roothan</i>	168
4.2.7	<i>Matriz de Fock para sistemas de camada fechada</i>	170

4.2.8	<i>Equações de Hartree-Fock para sistemas de camada aberta</i>	173
4.2.9	<i>Equações de Pople-Nesbet-Roothaan</i>	175
4.2.10	<i>Matriz de Fock para sistemas de camada aberta</i>	178
4.2.11	<i>Cálculo da energia total para sistemas de camada aberta</i>	180
4.3	TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MUITOS CORPOS	184
4.4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	189
4.4.1	<i>O modelo de Thomas-Fermi</i>	190
4.4.2	<i>Correção de von Weizsäcker</i>	194
4.4.3	<i>Teorema fundamental de Hohenber-Khon</i>	196
4.4.4	<i>Teorema variacional de Hohenber-Khon</i>	199
4.4.5	<i>Pesquisa restrita de Lieb-Levy</i>	199
4.4.6	<i>Potencial químico</i>	201
4.4.7	<i>Formulação de Khon-Sham</i>	201
4.4.8	<i>Derivação das equações monoelétrônicas de Khon-Sham</i>	203
4.4.9	<i>Eq. de Khon-Sham para sistemas de camada fechadas</i>	207
4.4.10	<i>Equações de Khon-Sham-Roothan</i>	210
4.4.11	<i>Resumo do SCF de Khon-Sham-Roothan</i>	212
4.4.12	<i>As integrais da matriz de Khon-Sham</i>	213
4.4.13	<i>Funcionais de troca e correlação</i>	214
4.5	SISTEMA SPIN-POLARIZADO	216
5	CÁLCULO DE PROPRIEDADES MOLECULARES	217
5.1	FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO DA VELOCIDADE	217
5.2	SISTEMA SPIN-POLARIZADO	219
5.3	SISTEMA SPIN-POLARIZADO	219

1 REVISÃO MATEMÁTICA

1.1 CÁLCULO VARIACIONAL

O cálculo variacional é o ramo da matemática que se preocupa em encontrar os extremos de um problema. Em particular, o cálculo variacional procura determinar quando uma integral definida particular é máxima ou mínima. Desse modo, o cálculo variacional procura formular um certo problema, colocando-o na forma de uma integral definida e então determinar as condições nas quais a integral seja maximizada ou minimizada. Por exemplo, considere dois pontos em um plano, digamos x_i e x_f . É claro que esses dois pontos podem ser ligados por uma infinidade de curvas do tipo $y = y(x)$. O objetivo é descobrir a curva que fornece a menor trajetória entre os dois pontos. Notamos que a trajetória pode ser escrita na forma de uma integral, ou seja,

$$I[y'(x)] = \int_{x_i}^{x_f} ds = \int_{x_i}^{x_f} \sqrt{dx^2 + dy^2} = \int_{x_i}^{x_f} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx = \int_{x_i}^{x_f} \sqrt{1 + y'^2} dx, \quad (1.1)$$

onde I representa a trajetória e $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2}$ representa uma distância infinitesimal ao longo da trajetória e $y' = dy/dx$. O problema de encontrar a curva que fornece a menor distância entre os pontos x_i e x_f se reduz ao problema de minimizar a integral $I[y'(x)]$. Um segundo exemplo ilustrativo é o problema da *braquistócrona*. Nesse problema, um objeto, digamos uma bola de ferro, percorre certa distância a partir de uma posição inicial mais alta x_i até uma posição final mais baixa x_f . Como a bola está sob a ação da força gravitacional, o problema consiste em encontrar a trajetória com o menor tempo de percurso. O tempo total T pode ser calculado por

$$T = \int dt, \quad (1.2)$$

onde dt é dado por

$$dt = \frac{ds}{v}.$$

v representa a velocidade da bola e pode ser calculado usando a conservação da energia, ou seja,

$$mgh = mgy - \frac{1}{2}mv^2$$

$$v = \sqrt{2g(h - y)},$$

onde h representa a altura inicial e $y = y(x)$ representa a altura da bola quando esta está na posição x . Substituindo dt e v em (1.2), obtemos

$$T = \int \frac{ds}{v} = \int \frac{\sqrt{1 + y'^2} dx}{v} = \int_{x_i}^{x_f} \frac{\sqrt{1 + y'^2}}{\sqrt{2g(h - y)}} dx$$

$$T[y(x), y'(x)] = \int_{x_i}^{x_f} \frac{\sqrt{1 + y'^2}}{\sqrt{2g(h - y)}} dx. \quad (1.3)$$

Novamente, o problema de encontrar o menor tempo de percurso se transformou no problema de minimizar o funcional $T[y(x), y'(x)]$. De um modo geral, o cálculo variacional está interessado em resolver problemas do tipo

- Qual a menor distância entre dois pontos em um plano?
- Qual a menor distância entre dois pontos sobre uma esfera?
- Qual é a forma da curva em um plano que fecha a maior área?
- Qual é a forma da figura geométrica que contém o maior volume?

1.2 OBTENÇÃO DAS EQUAÇÕES DE EULER-LAGRANGE

Na obtenção das equações de *Euler-Lagrange*, vamos considerar o problema de encontrar a curva que dá a menor distância entre dois pontos em um plano como modelo de derivação. É claro que dados os pontos x_i e x_f sobre o plano, existe uma infinidade de curvas $y = y(x)$ que passa pelos pontos dados. O que queremos é determinar a curva $y = y(x)$ que torna a integral I em (1.1) estacionária.

Para que possamos usar as técnicas do cálculo ordinário, vamos construir uma nova função $Y(x, \epsilon)$, tal que

$$Y(x, \epsilon) = y(x) + \epsilon \eta(x), \quad (1.4)$$

onde ϵ representa um número pequeno e $\eta(x)$ é uma função arbitrária que se anula nas extremidades, *i.e.*, $\eta(x_i) = \eta(x_f) = 0$, pois nesses pontos devemos ter $Y(x_i, \epsilon) = y(x_i)$ e $Y(x_f, \epsilon) = y(x_f)$. Fixando a função $\eta(x)$ e variando ϵ obtém-se uma família de curvas $Y(x, \epsilon)$. Portanto, $Y(x, \epsilon)$ é função de ϵ também. Consequentemente, o comprimento de cada curva depende de ϵ , ou seja,

$$I(\epsilon) = \int_{x_i}^{x_f} F(x, Y, Y') dx, \quad (1.5)$$

onde F tem a forma $F = \sqrt{1 + Y'^2}$ em nosso caso particular. Y' é dado por

$$Y'(x, \epsilon) = y'(x) + \epsilon \eta'(x).$$

Escrevemos I em função somente de ϵ , pois a dependência de I em relação x já foi integrada.

O extremo da Equação (1.5) pode ser encontrado fazendo

$$\left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = 0 \quad (1.6)$$

Mais precisamente, devemos ter

$$\left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = \left[\frac{d}{d\epsilon} \int_{x_i}^{x_f} F(x, Y, Y') dx \right]_{\epsilon=0} = \int_{x_i}^{x_f} \left[\frac{d}{d\epsilon} F(x, Y, Y') \right]_{\epsilon=0} dx = 0 \quad (1.7)$$

Derivando $F(x, Y, Y')$ em relação a ϵ , obtemos

$$\begin{aligned} \frac{dF(x, Y, Y')}{d\epsilon} &= \frac{\partial F}{\partial x} \underbrace{\frac{\partial x}{\partial \epsilon}}_{=0} + \frac{\partial F}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial \epsilon} + \frac{\partial F}{\partial Y'} \frac{\partial Y'}{\partial \epsilon} \\ &= \frac{\partial F}{\partial Y} \eta(x) + \frac{\partial F}{\partial Y'} \eta'(x) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Usando (1.8) em (1.7), obtemos

$$\left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = \left[\int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \eta(x) + \frac{\partial F}{\partial Y'} \eta'(x) \right) dx \right]_{\epsilon=0} = 0 \quad (1.9)$$

Avaliando (1.9) em $\epsilon = 0$, obtemos

$$\int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \eta(x) + \frac{\partial F}{\partial y'} \eta'(x) \right) dx = 0. \quad (1.10)$$

Esta é a forma fraca da Equação de Euler-Lagrange, pois temos $\eta'(x)$ ao invés de $\eta(x)$. Agora, usando integração por partes, temos que

$$\begin{aligned} \int_{x_i}^{x_f} \frac{\partial F}{\partial y'} \eta'(x) dx &= \underbrace{\frac{\partial F}{\partial y'} \eta(x)}_{=0} \Big|_{x_i}^{x_f} - \int_{x_i}^{x_f} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) dx \\ &= - \int_{x_i}^{x_f} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \eta(x) dx \end{aligned} \quad (1.11)$$

Em (1.11) usamos a condição de contorno $\eta(x_i) = \eta(x_f) = 0$. Usando (1.11) em (1.10), obtemos

$$\left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \eta(x) - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \eta(x) \right) dx = 0. \quad (1.12)$$

$$\left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right) \eta(x) dx = 0. \quad (1.13)$$

Como $\eta(x)$ é uma função arbitrária, então, usando o *lema fundamental do cálculo variacional*, devemos ter

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) = 0. \quad (1.14)$$

A Equação (1.14) é a famosa equação de Euler-Lagrange que é extremamente importante na *mecânica analítica*. Vamos mostra agora que δI é equivalente a

$$\left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} \quad (1.15)$$

De fato, expandindo o funcional $F[x, y, y']$ em série de Taylor, temos

$$\begin{aligned} F[x, y + \delta y, y' + \delta y'] &= F[x, y, y'] + \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' + O(\delta^2) \\ \underbrace{F[x, y + \delta y, y' + \delta y'] - F[x, y, y']}_{\delta F} &= \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' + O(\delta^2) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Portanto, a *primeira variação do funcional F* é dada por

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' \quad (1.17)$$

Integrando (1.16) em ambos os lados, obtemos

$$\begin{aligned} \underbrace{\int_{x_i}^{x_f} F[x, y + \delta y, y' + \delta y'] dx - \int_{x_i}^{x_f} F[x, y, y'] dx}_{\delta^{(T)} I} \\ = \underbrace{\int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' \right) dx}_{\delta^{(1)} I} + O(\delta^2), \end{aligned} \quad (1.18)$$

onde $\delta^{(T)} I$ e $\delta^{(1)} I$ significam variação total e primeira variação do funcional $F[x, y, y']$, respectivamente. Se desprezarmos os termos de ordem $O(\delta^2)$, teremos apenas a primeira variação, ou seja, a parte linear de (1.29):

$$\delta^{(1)} I = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' \right) dx, \quad (1.19)$$

onde $\delta^{(1)} I$ significa que estamos retendo apenas a primeira variação do funcional, o qual denotaremos por

$$\delta I = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' \right) dx \quad (1.20)$$

Esta é a forma fraca, pois temos δy e $\delta y'$. Agora, integrando o segundo termo do integrando de (1.20) por partes e usando a condição de contorno $\delta y(x_i) = \delta y(x_f) = 0$, pois nos pontos x_i e x_f não existem variações da função $y(x)$, obtemos

$$\int_{x_i}^{x_f} \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' dx = \underbrace{\frac{\partial F}{\partial y'} \delta y}_{=0} \Big|_{x_i}^{x_f} - \int_{x_i}^{x_f} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \delta y dx = - \int_{x_i}^{x_f} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \delta y dx$$

Usando este resultado em (1.20), obtemos

$$\delta I = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \delta y - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \delta y \right) dx = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right) \delta y dx \quad (1.21)$$

Com δy é arbitrária e usando o lema fundamental do cálculo variacional, obtemos a condição para encontrarmos o extremo do funcional $F[x, y(x), y'(x)]$, ou seja,

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) = 0, \quad (1.22)$$

que é a equação de Euler-Lagrange. Lagrange obteve essa equação usando o princípio de D'Alembert. A derivação acima é atribuída a Euler. Usando a Equação (1.4), temos que

$$Y(x, \epsilon) = y(x) + \epsilon \eta(x) \Rightarrow \underbrace{Y(x, \epsilon) - y(x)}_{\delta y} = \epsilon \eta(x) \Rightarrow \boxed{\delta y = \epsilon \eta(x)}$$

Usando estes resultados em (1.21), temos

$$\delta I = \int_{x_i}^{x_f} \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) \right) \epsilon \eta(x) dx \quad (1.23)$$

Observe que (1.23) e (1.13) são iguais, exceto pela constante ϵ . A partir de (1.23) e (1.13) podemos concluir que

$$\delta I = \frac{dI}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=0} \cdot \epsilon \quad (1.24)$$

A Equação (1.24) mostra que uma função $y(x)$ é extremo do funcional $F[x, y, y']$ se a primeira variação $\delta I = 0$ ou, equivalentemente,

$$\frac{dI}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=0} = 0.$$

O operador variação δ e o operador derivada d/dx são comutativos. De fato, derivando a Equação (1.4), obtemos

$$Y'(x, \epsilon) = y'(x) + \epsilon \eta'(x) \Rightarrow \underbrace{Y'(x, \epsilon) - y'(x)}_{\delta y'} = \epsilon \eta'(x) \quad (1.25)$$

$$\boxed{\delta y' = Y'(x, \epsilon) - y'(x) = \epsilon \eta'(x)}$$

$$\delta y' = \delta \left(\frac{dy}{dx} \right) = Y'(x, \epsilon) - y'(x) = \frac{dY}{dx} - \frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} \underbrace{(Y - y)}_{\delta y} = \frac{d}{dx} (\delta y) \quad (1.26)$$

Portanto,

$$\delta \left(\frac{dy}{dx} \right) = \frac{d}{dx} (\delta y)$$

O operador δ pode operar tanto fora quanto dentro do integrando:

$$\delta \int y(x) dx = \int \delta y(x) dx. \quad (1.27)$$

Exercícios.

Encontre a equação da curva que minimiza a distância entre dois pontos no plano.

Resp.

$$I = \int_{x_i}^{x_f} \sqrt{1 + y'^2} dx.$$

Neste caso,

$$F[x, y(x), y'(x)] = \sqrt{1 + y'^2}.$$

Usando Euler-Lagrange, temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left(\sqrt{1 + y'^2} \right) - \frac{d}{dx} \left[\frac{\partial}{\partial y'} \left(\sqrt{1 + y'^2} \right) \right] &= - \frac{d}{dx} \left[\frac{\partial}{\partial y'} \left(\sqrt{1 + y'^2} \right) \right] \\ &= - \frac{d}{dx} \left(\frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} \right) = 0 \Rightarrow \frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} = \text{constante} \Rightarrow y' = c \\ &\Rightarrow \boxed{y(x) = cx + b} \end{aligned}$$

1.3 OPERADOR δ

O símbolo δ é usado para representar uma variação (infinitesimal) de uma função mantido constante a variável independente. O símbolo d é usado para representar a diferencial de uma função, ou seja, uma variação infinitesimal da função devido a uma variação infinitesimal da variável independente. Por exemplo, considere a função $F(x, \dot{x}, t)$. Esta função depende da posição $x(t)$, velocidade $\dot{x}(t)$ e do tempo t . Mas, a posição e a velocidade dependem do tempo. Então, o tempo é a variável independente. Desse modo, podemos escrever

$$F = F(x(t), \dot{x}(t), t).$$

De acordo com as regras do cálculo, a diferencial dF de F é

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial F}{\partial \dot{x}} \frac{d\dot{x}}{dt} + \frac{\partial F}{\partial t} \frac{dt}{dt} \\ dF &= \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial \dot{x}} d\dot{x} + \frac{\partial F}{\partial t} dt.\end{aligned}$$

Por outro lado, a variação δF de F (Equação (1.17)) é dada por

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial x} \delta x + \frac{\partial F}{\partial \dot{x}} \delta \dot{x}. \quad (1.28)$$

Na variação de F , o parâmetro independente t é mantido constante. De modo geral, podemos dizer que **a diferencial** nos leva a *diferentes pontos da mesma função*, enquanto **a variação δF** nos leva a *diferentes funções no mesmo ponto t* . Por exemplo, considere duas funções: $f(x)$ e $g(x)$ de tal modo que $g(x)$ seja uma pequena variação da função $f(x)$, ou seja, $g(x) = f(x) + \epsilon \eta(x)$. Portanto, $g(x)$ é uma função vizinha a função $f(x)$, com os mesmos valores nos pontos extremos ou finais. A variação δy dada por

$$\delta y = g(x) - f(x) = f(x) + \epsilon \eta(x) - f(x) = \epsilon \eta(x).$$

representa a diferença infinitesimal entre as duas funções para o mesmo valor de x . Por outro lado, se fizermos $y = f(x)$, então dy representa uma variação infinitesimal de $f(x)$ devido a uma variação infinitesimal da variável independente x , ou seja,

$$dy = f(x + dx) - f(x).$$

A diferença entre δ e d se torna particularmente importante quando aplicada a integrais definidas. Neste caso, ambas as mudanças frequentemente ocorrem simultaneamente.

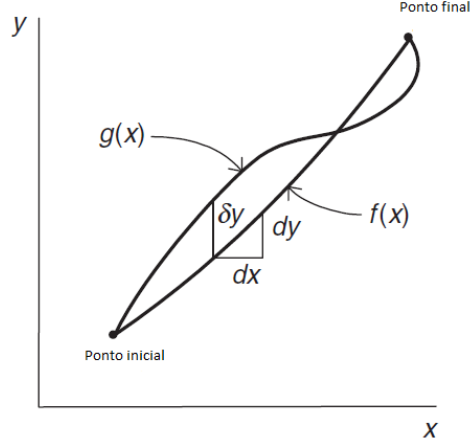


Figura 1.1. Diferença entre as notações δ e d . δ representa um variação infinitesimal da função $f(x)$ mantendo constante a variável independente x . O símbolo d representa um variação da função f devida a uma variação infinitesimal da variável independente x .

1.4 FORMAS ALTERNATIVAS DE EULER-LAGRANGE

Existem duas formas alternativas da Equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial \Theta}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial y'} \right) = 0. \quad (1.29)$$

Essas formas alternativas são úteis em algumas situações. Uma dessas formas é quando (1.29) não depende explicitamente de x e a outra é quando (1.29) não depende explicitamente de y . Se a Equação de Euler-Lagrange não depende explicitamente de y , então

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial y'} \right) = 0.$$

Neste caso, obtemos

$$\frac{\partial \Theta}{\partial y'} = \text{constante}. \quad (1.30)$$

No caso em que Θ não depende explicitamente de x obtemos a *identidade de Beltrami*. Multiplicando a equação de Euler-Lagrange por y' , temos

$$y' \frac{\partial \Theta}{\partial y} - y' \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial y'} \right) = 0. \quad (1.31)$$

Derivando $\Theta(x, y(x), y'(x))$ em relação a x , obtemos

$$\frac{d\Theta}{dx} = \frac{\partial\Theta}{\partial x} + \frac{\partial\Theta}{\partial y} \frac{dy}{dx} + \frac{\partial\Theta}{\partial y'} \frac{dy'}{dx} = \frac{\partial\Theta}{\partial x} + y' \frac{\partial\Theta}{\partial y} + y'' \frac{\partial\Theta}{\partial y'}. \quad (1.32)$$

Isolando o segundo termo do lado direito de (1.32) e substituindo em (1.31), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{dx} - \frac{\partial\Theta}{\partial x} - y'' \frac{\partial\Theta}{\partial y'} - y' \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial\Theta}{\partial y'} \right) &= 0. \\ \frac{d\Theta}{dx} - \left[y'' \frac{\partial\Theta}{\partial y'} + y' \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial\Theta}{\partial y'} \right) \right] &= \frac{\partial\Theta}{\partial x} \\ \frac{d\Theta}{dx} - \frac{d}{dx} \left(y' \frac{\partial\Theta}{\partial y'} \right) &= \frac{\partial\Theta}{\partial x} \\ \frac{d}{dx} \left(\Theta - y' \frac{\partial\Theta}{\partial y'} \right) &= \frac{\partial\Theta}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Agora, se Θ não depender explicitamente de x , então o lado direito de (1.33) deve ser nulo, ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\Theta - y' \frac{\partial\Theta}{\partial y'} \right) &= 0 \\ \Theta - y' \frac{\partial\Theta}{\partial y'} &= \text{constante}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Exercício. Use a identidade de Beltrami para minimizar os funcionais (1.1) e (1.3).

1.5 VÁRIAS VARIÁVEIS DEPENDENTES

A Equação de Euler-Lagrange que derivamos considerou apenas uma variável dependente, isto é, $\Theta = \Theta(x, y, y')$. Nesta seção, vamos considerar o caso em que o funcional depende de várias variáveis dependente, isto é, $\Theta = \Theta(x, y_1, y_2, \dots, y_n, y'_1, y'_2, \dots, y'_n)$. Nesse caso, as equações de Euler-Lagrange assumem a forma

$$\frac{\partial\Theta}{\partial y_i} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial\Theta}{\partial y'_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.35)$$

Na demonstração de (1.35), usaremos o fato de que estamos procurando as funções $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ que minimiza ou maximiza a integral

$$I = \int_{x_i}^{x_f} \Theta(x, y_1, y_2, \dots, y_n, y'_1, y'_2, \dots, y'_n) dx. \quad (1.36)$$

O procedimento é inteiramente análogo ao que fizemos na obtenção da fórmula para o caso de uma variável dependente. Como no caso anterior, existe uma infinidade de curvas entre os pontos x_i e x_f . As trajetórias que estão infinitamente próximas das verdadeiras trajetórias podem ser descritas por

$$Y_i(x, \epsilon) = y_i(x) + \epsilon \eta(x). \quad (1.37)$$

Expandindo (1.36) em uma série de Maclaurin, temos

$$I(\epsilon) = I(0) + \left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} \epsilon + O(\epsilon^2).$$

Desprezando os termos de $O(\epsilon^2)$, temos

$$\delta I = I(\epsilon) - I(0) = \left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} \epsilon.$$

Fazendo $\delta I = 0$ é o mesmo que

$$\left. \frac{dI}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = 0.$$

Substituindo I pela integral, obtemos

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{d\epsilon} \int_{x_i}^{x_f} \Theta(x, Y_1, Y_2, \dots, Y'_1, Y'_2, \dots) dx \right]_{\epsilon=0} &= \left[\int_{x_1}^{x_1} \frac{d}{d\epsilon} \Theta(x, Y_1, Y_2, \dots, Y'_1, Y'_2, \dots) dx \right]_{\epsilon=0} = 0 \\ \left[\int_{x_i}^{x_f} \sum_i \left[\frac{\partial \Theta}{\partial Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial \epsilon} + \frac{\partial \Theta}{\partial Y'_i} \frac{\partial Y'_i}{\partial \epsilon} \right] dx \right]_{\epsilon=0} &= 0. \end{aligned}$$

Integrando o segundo termo do somatório por partes e usando (1.37), obtemos

$$\begin{aligned} \left[\int_{x_i}^{x_f} \sum_i \left[\frac{\partial \Theta}{\partial Y_i} \eta_i(x) - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial Y'_i} \right) \eta_i(x) \right] dx \right]_{\epsilon=0} &= 0 \\ \left[\int_{x_i}^{x_f} \sum_i \left[\frac{\partial \Theta}{\partial Y_i} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial Y'_i} \right) \right] \eta_i(x) dx \right]_{\epsilon=0} &= 0. \end{aligned}$$

Usando o lema do cálculo variacional obtemos (1.35), isto é,

$$\frac{\partial \Theta}{\partial y_i} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial y'_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, n.$$

Portanto, se o funcional depender de várias funções, então deveremos ter uma equação de Euler-Lagrange para cada função para obter o conjunto de funções que minimizarão o funcional.

1.6 RESTRIÇÃO HOLONÔMICA

Uma *restrição holonômica* é uma relação entre as coordenadas que pode ser expressa na forma de uma equação do tipo

$$f(q_1, q_2, \dots, q_n, t) = 0.$$

A restrição holonômica pode envolver também variáveis dependentes. Quando a restrição não depende explicitamente do tempo t , a restrição é chamada de *escleronômica*. Na presença de

uma restrição, as variáveis dependentes não são independentes um das outras. Por exemplo, considere o problema descrito por $f(x, y_1, y_2, \dots, y_n)$, onde as n variáveis dependentes, $y_i(x)$, estão relacionadas por m restrições da form

$$\begin{aligned} f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_m(x, y_1, y_2, \dots, y_n) &= 0. \end{aligned}$$

Cada restrição reduz um grau de liberdade. No nosso caso, se tivermos n variáveis dependentes e m restrições, então o número de graus de liberdade reduzido será de $n - m$ e podemos usar apenas $n - m$ equações de Euler-Lagrange para resolver o problema proposto. Na teoria, esse procedimento é simples, más na prática não é tão fácil assim. O melhor jeito é considerar as n variáveis e usar os *multiplicadores de Lagrange*. Este método consiste em tomar a variação de cada equação de restrição, ou seja,

$$\begin{aligned} \delta f_1 &= \frac{\partial f_1}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial f_1}{\partial y_2} \delta y_2 + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \delta y_n = 0 \\ &\vdots \\ \delta f_m &= \frac{\partial f_m}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial f_m}{\partial y_2} \delta y_2 + \dots + \frac{\partial f_m}{\partial y_n} \delta y_n = 0. \end{aligned}$$

Em seguida, multiplicamos cada uma destas equações por um *multiplicador indeterminado* λ (*multiplicador de Lagrange*) e os somamos:

$$\lambda_1 \delta f_1 + \lambda_2 \delta f_2 + \dots + \lambda_m \delta f_m = 0. \quad (1.38)$$

Como cada restrição é igual a zero, isto é, $f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) = 0$, então devemos ter $\delta f_i = 0$, onde $i = 1 \dots m$, o que justifica a soma nula em (1.38). Por outro lado, a variação de Θ , no ponto estacionário, é zero. Pois,

$$\delta I = 0 \Rightarrow \delta \int \Theta(x, y(x), y'(x)) dx = 0 \Rightarrow \int \delta \Theta(x, y(x), y'(x)) dx = 0.$$

Essa integral só é nula de $\delta \Theta(x, y(x), y'(x)) = 0$. De acordo com (1.28), devemos ter

$$\delta \Theta = \frac{\partial \Theta}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial \Theta}{\partial y_2} \delta y_2 + \dots + \frac{\partial \Theta}{\partial y_n} \delta y_n = 0. \quad (1.39)$$

Somando as Equações (1.38) e (1.39), temos

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \Theta}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial \Theta}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \frac{\partial \Theta}{\partial y_n} \delta y_n \\
& + \lambda_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial f_1}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \delta y_n \right) \\
& + \lambda_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial f_2}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \frac{\partial f_2}{\partial y_n} \delta y_n \right) \\
& + \cdots + \lambda_m \left(\frac{\partial f_m}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial f_m}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \frac{\partial f_m}{\partial y_n} \delta y_n \right) = 0.
\end{aligned} \tag{1.40}$$

Rearranjando os termos de (1.40), temos

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{\partial \Theta}{\partial y_1} \delta y_1 + \frac{\partial \Theta}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \frac{\partial \Theta}{\partial y_n} \delta y_n \\
& + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y_1} \delta y_1 + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \delta y_n \\
& + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial y_1} \delta y_1 + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial y_n} \delta y_n \\
& \vdots \\
& + \lambda_m \frac{\partial f_m}{\partial y_1} \delta y_1 + \lambda_m \frac{\partial f_m}{\partial y_2} \delta y_2 + \cdots + \lambda_m \frac{\partial f_m}{\partial y_n} \delta y_n.
\end{aligned}$$

Esta equação pode ser rearranjada na forma de um somatório:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Theta}{\partial y_i} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y_i} + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial y_i} + \cdots + \lambda_m \frac{\partial f_m}{\partial y_i} \right) \delta y_i = 0. \tag{1.41}$$

A Equação (1.41) só será nula se cada coeficiente de δy_i for zero, pois todos δy_i 's são independentes. Uma outra forma de pensar seria a seguinte: como os λ 's podem assumir quaisquer valores reais, então, podemos escolher um conjunto de λ 's de tal modo que

$$\frac{\partial \Theta}{\partial y_i} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y_i} + \lambda_2 \frac{\partial f_2}{\partial y_i} + \cdots + \lambda_m \frac{\partial f_m}{\partial y_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n \tag{1.42}$$

A Equação (1.42), com a ajuda da Equação (1.38), pode ser escrita como

$$\delta \Theta + \lambda_1 \delta f_1 + \lambda_2 \delta f_2 + \cdots + \lambda_m \delta f_m = 0, \tag{1.43}$$

ou

$$\delta(\Theta + \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 + \cdots + \lambda_m f_m) = 0, \tag{1.44}$$

onde os λ 's são obtidos usando as equações (1.42). A Equação (1.44) afirma que a variação de $\Theta + \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 + \cdots + \lambda_m f_m$ é zero para uma variação arbitrária nas coordenadas generalizadas. Observe que inicialmente tínhamos que $\delta \Theta = 0$ sujeita as restrições $f_i(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n) = 0$. Agora temos $\delta(\Theta + \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 + \cdots + \lambda_m f_m) = 0$ sem nenhuma restrição sobre as coordenadas generalizadas.

No caso de termos apenas uma restrição, a Equação (1.44) é dada por

$$\delta(\Theta + \lambda f) = 0. \quad (1.45)$$

Esta Equação produz n equações do tipo

$$\frac{\partial \Theta}{\partial y_i} + \lambda \frac{\partial f}{\partial y_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n.$$

Além disso, temos uma outra equação que é $f = 0$. Portanto, temos $n + 1$ equações em $n + 1$ variáveis desconhecidas. Como o número de equações é igual ao número de variáveis, a solução do sistema de equações é única.

Exemplo 1

Considere um plano dado por $\Theta(x, y) = x + y$. Um círculo no plano xy é projetado no plano. Determine os pontos de máximo e mínimo do círculo projetado no plano sujeito a restrição $(x - 2)^2 + (y - 2)^2 = 1$.

Solução:

$$\Theta(x, y) = x + y$$

$$f(x, y) = (x - 2)^2 + (y - 2)^2 - 1 = 0$$

A condição

$$\delta(\Theta + \lambda f) = 0,$$

quando inserida na equação de Euler-Lagrange leva-nos as seguintes relações:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\Theta + \lambda f) = 0 \Rightarrow 1 + 2\lambda(x - 2) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(\Theta + \lambda f) = 0 \Rightarrow 1 + 2\lambda(y - 2) = 0.$$

Além disso, temos uma terceira equação dada por $f = 0$, que é a restrição, ou seja,

$$(x - 2)^2 + (y - 2)^2 - 1 = 0 \quad (1.46)$$

Resolvendo as duas primeiras equações para λ e igualando os resultados, vemos que $x = y$.

Substituindo y por x em (1.46), obtemos

$$x = 2 \pm \frac{\sqrt{2}}{2}.$$

Portanto, os pontos extremos de $\Theta(x, y) = x + y$, sujeito à restrição $(x - 2)^2 + (y - 2)^2 = 1$, são $\left(2 + \frac{\sqrt{2}}{2}, 2 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right)$ e $\left(2 - \frac{\sqrt{2}}{2}, 2 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)$.

Exemplo 2

Encontre o valor máximo de $f(x, y) = x^2 y$ com a condição de que x e y pertencem ao círculo $x^2 + y^2 = 3$.

1.7 DERIVADAS DE FUNCIONAIS

No cálculo das variações ou cálculo variacional, a *derivada funcional* ou *derivada variacional* ((Giaquinta & Hildebrandt 1996, p.18) relaciona a variação do funcional devido a uma pequena variação da função da qual o funcional depende. Por exemplo, considere o funcional

$$F[f(x)] = \int L[x, f(x), f'(x)]dx.$$

Se $f(x)$ sofre uma pequena variação, então o funcional $F[f(x)]$ pode também sofrer uma pequena variação. Como a variação do funcional é pequena, então podemos expandi-lo em uma série de potências, ou seja,

$$F[f(x) + \delta f(x)] = F[f(x)] + \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx + \frac{1}{2!} \int \frac{\delta^2 F}{\delta [f(x)]^2} [\delta f(x)]^2 dx \dots$$
$$\frac{F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)]}{\delta F} = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (1.47)$$

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx. \quad (1.48)$$

Em (1.47), consideramos apenas a parte linear da expansão, ou seja, desprezamos os termos de segunda ordem da expansão. A diferença

$$F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)]$$

devida a uma pequena variação da função $f(x)$ é chamada de *diferencial do funcional*, *variação do funcional* ou *primeira variação do funcional* no ponto x . Observe que a Equação (1.48) é bastante similar a diferencial total de F :

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i. \quad (1.49)$$

A Equação (1.48) pode ser pensada como sendo o caso contínuo de (1.49). Fazendo a analogia entre as Equações (1.48) e (1.49), podemos definir a *derivada funcional* como sendo o coeficiente de $\delta f(x)$, ou seja, $\delta F / \delta f$.

Em (1.48), vamos escrever o incremento da função $\delta f(x)$ como $\varepsilon \phi(x)$, ou seja, $\delta f(x) = \varepsilon \phi(x)$, onde $\phi(x)$ é uma função arbitrária e ε é um número pequeno. A quantidade $\varepsilon \phi(x)$ é a variação da função $f(x)$, que é a função que minimiza o funcional $F[f(x)]$. Usando esta nova notação, podemos reescrever (1.48) como segue:

$$F[f(x) + \varepsilon\phi(x)] - F[f(x)] = \int \frac{\delta F}{\delta f} \varepsilon\phi(x) dx. \quad (1.50)$$

Dividindo (1.50) por ε e tomando o limite, obtemos

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[f(x) + \varepsilon\phi(x)] - F[f(x)]}{\varepsilon} &\equiv \left[\frac{d}{d\varepsilon} F[f(x) + \varepsilon\phi(x)] \right]_{\varepsilon=0} \\ &= \int \left[\frac{d}{d\varepsilon} [f(x) + \varepsilon\phi(x)] \right]_{\varepsilon=0} dx = \int \frac{\delta F}{\delta f} \phi(x) dx. \end{aligned} \quad (1.51)$$

A Equação (1.51) é uma das maneiras de se obter a derivada funcional $\delta F / \delta f(x)$ do funcional $F[f(x)]$. Devemos ter o cuidado de colocar o resultado na forma do lado direito de (1.51). (Parr & Yang 1989, p. 246). Dizemos que a derivada funcional existe se $\delta F / \delta f(x)$ existir no sentido de (1.51).

Exemplo 1. Usando a definição (1.51), encontre a derivado do funcional dado por

$$F[y(x)] = \int y^2(x) dx.$$

Usando a definição (1.51) e expandindo $y^2(x)$ em uma série de potências de $\varepsilon\phi(x)$, obtemos

$$\begin{aligned} \int \left[\frac{d}{d\varepsilon} [(y(x) + \varepsilon\phi(x))^2] \right]_{\varepsilon=0} dx &= \int \left[\frac{d}{d\varepsilon} [y^2(x) + 2y(x)\varepsilon\phi(x) + (\varepsilon\phi(x))^2] \right]_{\varepsilon=0} dx \\ &= \int [0 + 2y(x)\phi(x) + 2\varepsilon\phi^2(x)]_{\varepsilon=0} dx = \int 2y(x)\phi(x) dx. \end{aligned}$$

Veja que este resultado está na forma

$$\int \frac{\delta F}{\delta f} \phi(x) dx.$$

Portanto, a derivada do funcional $F[y(x)]$ é

$$\frac{\delta F[y(x)]}{\delta y} = 2y(x).$$

Exemplo 2. Usando a definição, encontre a derivada do funcional

$$\Theta[\varphi(t)] = \int \sqrt{\varphi(t)} dt.$$

Usando novamente a definição (1.51) e expandindo $(\varphi(t) + \varepsilon\phi(t))^{\frac{1}{2}}$ em uma série de potências, obtemos

$$\begin{aligned}
& \int \left[\frac{d}{d\varepsilon} \left[(\varphi(t) + \varepsilon\phi(t))^{\frac{1}{2}} \right] \right]_{\varepsilon=0} dt \\
&= \int \left[\frac{d}{d\varepsilon} \left[(\varphi(t))^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}(\varphi(t))^{-\frac{1}{2}}\varepsilon\phi(t) - \frac{1}{8}(\varphi(t))^{-\frac{3}{2}}(\varepsilon\phi(t))^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{24}(\varphi(t))^{-\frac{5}{2}}(\varepsilon\phi(t))^3 - \dots \right] \right]_{\varepsilon=0} dt \\
&= \int \left[\frac{1}{2}(\varphi(t))^{-\frac{1}{2}}\phi(t) - \frac{1}{8}(\varphi(t))^{-\frac{3}{2}}\varepsilon\phi^2(t) + \frac{1}{24}(\varphi(t))^{-\frac{5}{2}}\varepsilon^2\phi^3(t) \right. \\
&\quad \left. - \dots \right]_{\varepsilon=0} dt = \int \frac{1}{2}(\varphi(t))^{-\frac{1}{2}}\phi(t) dt
\end{aligned}$$

O resultado obtido está na forma de (1.51), portanto, a derivada do funcional $\Theta[\varphi(t)]$ é

$$\frac{\delta\Theta[\varphi(t)]}{\delta\varphi} = \frac{1}{2}(\varphi(t))^{-\frac{1}{2}}.$$

1.7.1 Regra da soma

Usando (1.51), podemos mostrar que a derivada funcional segue regras similares às derivadas ordinárias. A primeira destas regras é a regra da soma ou linearidade. Considere, por exemplo, os funcionais $F[f(x)]$ e $G[f(x)]$ e as constantes c_1 e c_2 . Neste caso, a regra da soma para a derivada de funcionais é dada por

$$\frac{\delta}{\delta f(x)}(c_1F + c_2G) = c_1 \frac{\delta F}{\delta f(x)} + c_2 \frac{\delta G}{\delta f(x)}.$$

Demonstração:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta f(x)}(c_1F + c_2G) &= \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ \int (c_1F[f(x) + \varepsilon\phi(x)] + c_2G[f(x) + \varepsilon\phi(x)]) dx \right\}_{\varepsilon=0} \\
&= \int \left\{ \frac{d}{d\varepsilon} c_1(F[f(x) + \varepsilon\phi(x)]) \right\}_{\varepsilon=0} dx + \int \left\{ \frac{d}{d\varepsilon} c_2(G[f(x) + \varepsilon\phi(x)]) \right\}_{\varepsilon=0} dx \\
&= c_1 \int \left\{ \frac{d}{d\varepsilon} (F[f(x) + \varepsilon\phi]) \right\}_{\varepsilon=0} dx + c_2 \int \left\{ \frac{d}{d\varepsilon} (G[f(x) + \varepsilon\phi]) \right\}_{\varepsilon=0} dx \\
&= c_1 \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)} + c_2 \frac{\delta G[f(x)]}{\delta f(x)}.
\end{aligned}$$

Portanto, a derivada de uma soma de funcionais multiplicados por constantes é igual à soma das derivadas dos funcionais multiplicadas pelas respectivas constantes.

1.7.2 Regra do produto

Considere o funcional dado pelo produto de $F[f(x)]$ e $G[f(x)]$. A derivada deste produto de funcionais será dada por

$$\frac{\delta}{\delta f(x)}(FG) = \frac{\delta F}{\delta f(x)}G + F \frac{\delta G}{\delta f(x)}.$$

Demonstração:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta f(x)}(F[f(x)]G[f(x)]) &= \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ \int (F[f(x) + \varepsilon\phi]G[f(x) + \varepsilon\phi])dx \right\}_{\varepsilon=0} \\ &= \int \left\{ \frac{dF[f(x) + \varepsilon\phi]}{d\varepsilon} G[f(x) + \varepsilon\phi] + F[f(x) + \varepsilon\phi] \frac{dG[f(x) + \varepsilon\phi]}{d\varepsilon} \right\}_{\varepsilon=0} dx \\ &= \int \left\{ \frac{dF[f(x) + \varepsilon\phi]}{d\varepsilon} G[f(x) + \varepsilon\phi] \right\}_{\varepsilon=0} dx \\ &\quad + \int \left\{ F[f(x) + \varepsilon\phi] \frac{dG[f(x) + \varepsilon\phi]}{d\varepsilon} \right\}_{\varepsilon=0} dx \\ &= \frac{\delta F}{\delta f(x)} G[f(x)] + F[f(x)] \frac{\delta G}{\delta f(x)}. \end{aligned}$$

1.7.3 Regra da cadeia

Suponha que F seja um funcional de $f(x)$, ou seja, $F = F[f(x)]$. Então, de acordo com (1.48), uma pequena variação δF do funcional F é dado por

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx. \quad (1.52)$$

Agora, suponha que f , para cada ponto x , seja um funcional de $g(x)$, ou seja, $f = f[g(x), x]$.

Uma pequena variação δf é dada por

$$\delta f = \int \frac{\delta f}{\delta g(x')} \delta g(x') dx'. \quad (1.53)$$

Usando (1.53) em (1.52), obtemos

$$\delta F = \int \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \frac{\delta f}{\delta g(x')} \delta g(x') dx dx' = \int \left(\int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \frac{\delta f}{\delta g(x')} dx \right) \delta g(x') dx' \quad (1.54)$$

O lado direito de (1.54) é a regra para a obtenção da regra da cadeia, pois está no formato de (1.51), ou seja,

$$\frac{\delta F}{\delta g(x')} = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \frac{\delta f}{\delta g(x')} dx. \quad (1.55)$$

Se f é uma função diferenciável ordinária, então a integral de (1.55) desaparece e podemos escrever

$$\frac{\delta F}{\delta g(x)} = \frac{\delta F}{\delta f(x)} \frac{df}{dg(x)} \quad (1.56)$$

onde $F = F[f(g(x))]$. Na demonstração de (1.56) consideraremos primeiro um funcional do tipo $F = F[f(x)]$. Uma pequena variação de F devida a uma pequena variação de $f(x)$, ou seja, a variação δF é dada por

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx. \quad (1.57)$$

Agora, suponha que f seja, na verdade, função de $g(x)$, ou seja, $f = f(g(x))$, uma função composta. Então, uma variação de f para um ponto fixo de x devida a uma variação de $g(x)$, será dada por

$$\delta f = \frac{\partial f}{\partial g} \delta g \quad (1.58)$$

Em (1.58) estamos usando os conceitos desenvolvidos em (1.28). Substituindo (1.58) em (1.57) obtemos:

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f} \frac{\partial f}{\partial g} \delta g dx. \quad (1.59)$$

A Equação (1.59) está no formato de (1.48) e, portanto, devemos ter

$$\frac{\delta F}{\delta g} = \frac{\delta F}{\delta f} \frac{\partial f}{\partial g} \quad (1.60)$$

ou

$$\frac{\delta F}{\delta g} = \frac{\delta F}{\delta f} \frac{df}{dg}.$$

Como exemplo de aplicação de (1.56), considere o funcional da energia:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})].$$

A densidade eletrônica ρ , para um sistema de camada fechada, pode ser calculada como

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = 2 \sum_i^{N/2} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}).$$

Nesse caso, a derivada da energia em relação ao orbital ϕ_j^* é

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_j^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \phi_j^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E}{\delta \rho} 2\phi_j(\mathbf{r}).$$

1.8 DERIVADA FUNCIONAL EM UMA DIMENSÃO

Considere o funcional dado por

$$F[y(x)] = \int f(x, y(x), y'(x)) dx.$$

Seja $\phi(x)$ uma função arbitrária que se anula nas extremidades e ϵ um número pequeno. Definindo

$$Y(x, \epsilon) = y(x) + \epsilon \phi(x),$$

vemos que $Y(x, \epsilon) = y(x)$ nos extremos e quando $\epsilon = 0$. De acordo com a definição (1.51), a derivada do funcional $F[y(x)]$ é

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta F[y]}{\delta y} \phi dx &= \left[\frac{d}{d\epsilon} \int f(x, Y, Y') dx \right]_{\epsilon=0} \\ &= \left[\int \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \frac{dY}{d\epsilon} + \frac{\partial f}{\partial Y'} \frac{dY'}{d\epsilon} \right) dx \right]_{\epsilon=0} \\ &= \left[\int \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \phi + \frac{\partial f}{\partial Y'} \phi' \right) dx \right]_{\epsilon=0} \\ &= \left[\int \left[\frac{\partial f}{\partial Y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial Y'} \right) \right] \phi dx \right]_{\epsilon=0} \\ &= \int \left[\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) \right] \phi dx \end{aligned}$$

Na quarta linha, fizemos uso da integração por partes do segundo termo. Esta integral está na forma (1.51), o que nos leva a uma fórmula para o cálculo da derivada funcional em uma dimensão:

$$\frac{\delta F[y]}{\delta y} = \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right). \quad (1.61)$$

Esta fórmula pode ser generalizada para o caso de um funcional do tipo

$$F[y(x)] = \int f(x, y, y^{(1)}, y^{(2)}, y^{(3)}, \dots) dx,$$

onde $y = y(x)$ e $y^{(i)}$ representa a i -ésima derivada de y em relação a x . A fórmula geral é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[y]}{\delta y} &= \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial y^{(1)}} \right) + \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial f}{\partial y^{(2)}} \right) - \frac{d^3}{dx^3} \left(\frac{\partial f}{\partial y^{(3)}} \right) + \dots \\ \frac{\delta F[y]}{\delta y} &= \sum_{i=0}^n (-1)^i \frac{d^i}{dx^i} \left(\frac{\partial f}{\partial y^{(i)}} \right). \end{aligned} \quad (1.62)$$

1.9 DERIVADA FUNCIONAL EM VÁRIAS DIMENSÕES

Seja o funcional

$$F[\rho] = \int f(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (1.63)$$

Considere uma função $\phi(\mathbf{r})$ que se anula nas bordas da região de integração. \mathbf{r} é o vetor que representa as coordenadas x, y e z . Vamos definir a função $Y(\mathbf{r}, \epsilon)$, de tal modo que

$$Y(\mathbf{r}, \epsilon) = \rho(\mathbf{r}) + \epsilon \phi(\mathbf{r}) \quad \text{e} \quad \nabla Y(\mathbf{r}, \epsilon) = \nabla \rho(\mathbf{r}) + \epsilon \nabla \phi(\mathbf{r}).$$

A derivada do funcional (1.63), de acordo com a definição (1.51), é

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \left[\frac{d}{d\epsilon} \int f(\mathbf{r}, Y(\mathbf{r}), \nabla Y(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right]_{\epsilon=0} \\ &= \left[\int \frac{\partial f}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial \epsilon} + \frac{\partial f}{\partial (\nabla Y)} \frac{\partial (\nabla Y)}{\partial \epsilon} d\mathbf{r} \right]_{\epsilon=0} \\ &= \int \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \phi + \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \cdot \nabla \phi \right) d\mathbf{r} \\ &= \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho} \phi + \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \phi \right) - \left(\nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \phi \right] d\mathbf{r} \\ &= \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho} \phi - \left(\nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \phi \right] d\mathbf{r} \\ &= \int \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \int \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.64)$$

A terceira linha de cima para baixo foi obtida fazendo $\epsilon = 0$, onde $\partial f / \partial \nabla \rho$ é definido como

$$\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \equiv \frac{\partial f}{\partial \rho_x} \hat{i} + \frac{\partial f}{\partial \rho_y} \hat{j} + \frac{\partial f}{\partial \rho_z} \hat{k},$$

onde ρ_x, ρ_y e ρ_z são dados, respectivamente, por $\partial \rho / \partial x, \partial \rho / \partial y$ e $\partial \rho / \partial z$. A quarta linha foi obtida usando a regra do produto para a divergência, ou seja,

$$\nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \phi \right) = \left(\nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \phi + \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \cdot \nabla \phi.$$

A quinta linha foi obtida usando o teorema da divergência e a condição de que $\phi(\mathbf{r}) = 0$ nas bordas da região de integração, isto é,

$$\int \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \phi(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} = \oint_S \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \phi(\mathbf{r}) \right) \cdot d\mathbf{n} = 0,$$

onde $d\mathbf{n}$ representa o vetor unitário perpendicular à superfície fechada S . Essa integral de superfície é nula, pois $\phi(\mathbf{r}) = 0$ na superfície que é a fronteira da região. Observe que (1.64) está no formato de (1.51). Portanto, a derivada de $F[\rho(\mathbf{r})]$ é dada por

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \quad (1.65)$$

onde $\rho = \rho(\mathbf{r})$ e $f = f(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))$. A fórmula (1.65) é aplicável a um funcional do tipo

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

Esta fórmula pode ser generalizada para o caso de um funcional do tipo

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla^{(2)} \rho(\mathbf{r}), \nabla^{(3)} \rho(\mathbf{r}), \dots, \nabla^{(N)} \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1.66)$$

onde $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^n$ e $\nabla^{(i)}$ é um tensor cujas as n^i componentes são os operadores das derivadas parciais de ordem i , ou seja,

$$[\nabla^{(i)}]_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_i} = \frac{\partial^i}{\partial r_{\alpha_1} \partial r_{\alpha_2} \dots \partial r_{\alpha_i}}$$

onde $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i = 1, 2, \dots, n$ são as coordenadas generalizadas.

Por exemplo, no caso de $n = 3$ (três dimensões) e $i = 1$, derivada de primeira ordem, as componentes do tensor seriam dadas por

$$[\nabla]_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial r_1}, \frac{\partial}{\partial r_2}, \frac{\partial}{\partial r_3} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

onde, na última igualdade, fizemos $r_1 = x, r_2 = y$ e $r_3 = z$ para maior clareza. No caso de três dimensões ($n = 3$) e derivada de segunda ordem ($i = 2$), o tensor tem as seguintes componentes:

$$[\nabla^{(2)}]_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}},$$

onde $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, ou seja, usando a notação x, y, z , temos o tensor (na notação matricial) dado por

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

Para o funcional do tipo (1.66) podemos obter de modo similar ao procedimento usado na obtenção de (1.65) uma fórmula para a derivada funcional:

$$\begin{aligned}\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial (\nabla \rho)} + \nabla^{(2)} \cdot \frac{\partial f}{\partial (\nabla^{(2)} \rho)} + \dots + (-1)^N \nabla^{(N)} \cdot \frac{\partial f}{\partial (\nabla^{(N)} \rho)} \\ \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\partial f}{\partial \rho} + \sum_{i=1}^N (-1)^i \nabla^{(i)} \cdot \frac{\partial f}{\partial (\nabla^{(i)} \rho)}.\end{aligned}\tag{1.67}$$

As componentes n^i do tensor $\partial f / \partial (\nabla^{(i)} \rho)$ são as derivadas parciais de f em relação as derivadas parciais de ρ , ou seja,

$$\left[\frac{\partial f}{\partial (\nabla^{(i)} \rho)} \right]_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_i} = \frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_i}}$$

onde

$$\rho_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_i} = \frac{\partial^i \rho}{\partial r_{\alpha_1} \partial r_{\alpha_2} \dots \partial r_{\alpha_i}}.$$

O produto do tensor escalar é

$$\nabla^{(i)} \cdot \frac{\partial f}{\partial (\nabla^{(i)} \rho)} = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i=1}^n \frac{\partial^i}{\partial r_{\alpha_1} \partial r_{\alpha_2} \dots \partial r_{\alpha_i}} \frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_i}}.$$

Por exemplo, para o caso em que $n = 3$ e $i = 2$, o produto escalar do tensor é

$$\nabla^{(2)} \cdot \frac{\partial f}{\partial (\nabla^{(2)} \rho)} = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha\beta}}$$

onde

$$\rho_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}}.$$

1.10 EXEMPLOS DE DERIVADA FUNCIONAL

1.10.1 A função delta de Dirac

Veremos na seção 1.23, que toda função pode ser escrita como um funcional usando a função delta de Dirac. Por exemplo, seja $\rho(\mathbf{r})$ uma função de \mathbf{r} . Então,

$$\rho(\mathbf{r}) = F[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

A derivada funcional deste funcional usando a fórmula (1.65) é

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \equiv \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{r}')} [\rho(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

1.10.2 Funcional da energia de Thomas-Fermi

Em 1927, Thomas e Fermi derivou um funcional para o cálculo da energia cinética considerando os elétrons como se fosse um *gás uniforme não interagente*. O funcional da energia cinética obtido por eles pode ser escrito explicitamente como

$$T_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

onde $C_F = 2,871$. Usando o funcional da energia cinética de Thomas-Fermi, o funcional da energia foi escrito por eles como

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.68)$$

O primeiro termo do lado direito é a energia cinética de Thomas-Fermi; o segundo termo é a energia de interação dos elétrons com os núcleos e o terceiro termo é a energia clássica de interação elétron-elétron (interação de Coulomb). $v(\mathbf{r})$ representa o potencial de interação elétron-núcleo, que no caso de um átomo é dado por

$$v(\mathbf{r}) = \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}$$

onde \mathbf{R} representa a posição nuclear. Esta foi a primeira tentativa para o cálculo de estrutura eletrônica usando a teoria do funcional da densidade livre de orbitais. Este procedimento fornece resultados razoáveis para cálculos de sistemas no estado sólido. Para moléculas e átomos, os resultados são péssimos. Este resultado ruim é, frequentemente, atribuído ao funcional da energia cinética de Thomas-Fermi, que é um funcional aproximado. Voltaremos a este assunto no futuro, mas, no momento, estamos interessados apenas em encontrar, a título de exemplo, as derivadas dos funcionais que aparecem na Equação (1.68).

1.10.3 Funcional da energia cinética de Thomas-Fermi

A derivada do funcional da energia cinética de Thomas-Fermi, Equação (1.68),

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int C_F \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

pode ser obtida diretamente usando a fórmula (1.65), ou seja, fazendo $t_{TF} = C_F \rho^{5/3}(\mathbf{r})$, obtemos

$$\frac{\delta T_{TF}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial t_{TF}}{\partial \rho} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial t_{TF}}{\partial \nabla \rho} \right) = \frac{5C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r})}{3}.$$

O segundo termo da equação do meio é nulo, pois o funcional da energia cinética de Thomas-Fermi não depende do gradiente da densidade.

1.10.4 Funcional da energia potencial de interação elétron-núcleo

Na teoria do funcional da densidade derivada por Thomas & Fermi, o funcional da energia potencial de interação elétron-núcleo proposto por eles, Equação (1.68), é dado por

$$V[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r}, \quad (1.69)$$

onde $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ representa a distância do elétron ao núcleo de número atômico Z , ou seja,

$$v(\mathbf{r}) = \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}.$$

A derivada do funcional (1.69) pode ser obtida usando a Equação (1.65) ou a definição (1.51). Afim de ganharmos um pouco mais de habilidade usando a definição, vamos derivar (1.69) usando a definição:

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta V}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \left[\frac{d}{d\epsilon} \int [\rho(\mathbf{r}) + \epsilon \phi(\mathbf{r})] v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]_{\epsilon=0} \\ &= \int v(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

A segunda linha desta derivação está na forma de (1.51). Portanto, devemos ter

$$\frac{\delta V}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}).$$

1.10.5 Funcional da energia potencial de interação elétron-elétron

Para a energia clássica de interação elétron-elétron, Thomas e Fermi usou o funcional da energia potencial de Coulomb, ou seja,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.70)$$

Usando a definição (1.51) da derivada funcional, obtemos

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta J}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \left[\frac{d}{d\epsilon} J[\rho + \epsilon \phi] \right]_{\epsilon=0} \\ &= \left[\frac{d}{d\epsilon} \left(\frac{1}{2} \iint \frac{[\rho(\mathbf{r}) + \epsilon \phi(\mathbf{r})][\rho(\mathbf{r}') + \epsilon \phi(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \right) \right]_{\epsilon=0} \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Os dois termos do lado direito da terceira linha da Equação acima são iguais, pois \mathbf{r}' e \mathbf{r} podem ser intercambiados sem que haja mudança do valor da integral. Portanto,

$$\int \frac{\delta J}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \left(\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

e a derivada funcional para a energia potencial de interação elétron-elétron $J[\rho]$ é

$$\frac{\delta J}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (1.71)$$

Observe que a derivada (1.71) é, na verdade, um funcional. Portanto, podemos pensar na derivada deste funcional, que, na verdade, é a derivada funcional segunda de (1.70), ou seja,

$$\frac{\delta^2 J}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{r}')} \left(\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Na obtenção da derivada segunda, usamos a fórmula (1.65). Observe que, como no caso do cálculo ordinário, a ordem das derivadas funcionais não é importante.

1.10.6 Funcional da energia cinética de weizsäcker

Em 1935, Weizsäcker propôs um novo funcional da energia cinética eletrônica que acrescentava o gradiente como correção da energia cinética de Thomas-Fermi para melhorar o cálculo da energia cinética eletrônica de átomos e moléculas. O funcional proposto por Weizsäcker foi

$$T_w[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \int t_w d\mathbf{r},$$

onde

$$t_w = \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} \quad e \quad \rho = \rho(\mathbf{r}).$$

Usando (1.65), temos

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_w}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \frac{\partial t_w}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial t_w}{\partial \nabla \rho} = \frac{1}{8} \left\{ -\frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} - \nabla \cdot \left(\frac{\nabla \rho + \nabla \rho}{\rho} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{8} \left\{ -\frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} - \nabla \cdot \left(\frac{2 \nabla \rho}{\rho} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{8} \left\{ -\frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} - \left[\frac{2((\nabla^2 \rho)\rho - \nabla \rho \cdot \nabla \rho)}{\rho^2} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{8} \left\{ -\frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} - \frac{2 \nabla^2 \rho}{\rho} + \frac{2 \nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} \right\} \\ &= \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \end{aligned}$$

O que nos leva ao resultado

$$\frac{\delta T_w}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho}{\rho}.$$

Exercícios

1. A energia de troca e correlação, na formulação de Khon-Sham da teoria do funcional da densidade, continua sendo um grande desafio para os pesquisadores. Uma das primeiras propostas para o cálculo da energia de troca e correlação foi a aproximação LDA (Local Density Approximation) que pode ser escrita formalmente como

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ representa a energia de troca e correlação de um gás uniforme de elétrons de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Encontre a derivada deste funcional.

2. Na formulação de Hartree-Fock, a energia de interação clássica (interação de Coulomb) é dada por

$$E_c[\chi] = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1)\chi_b(2) \right\rangle,$$

onde n representa o número de elétrons; χ 's representam os spin-orbitais e r_{12} representa a distância entre o elétron 1 e o elétron 2. Encontre a derivada deste funcional em relação ao spin-orbital χ_k^* .

3. Na formulação de Thomas-Fermi, a energia total de um átomo é um funcional da densidade eletrônica dada por

$$E[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

Minimize este funcional sujeito à restrição holonômica

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n,$$

onde n representa o número total de elétrons, Z o número atômico e C_F é uma constante.

4. Encontre a derivada do funcional

$$E[\rho] = \int \left(\frac{\nabla \rho}{\rho^{4/3}} \right)^2 d\mathbf{r}.$$

1.11 MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS

O método das diferenças finitas é um procedimento matemático usado para obter soluções numéricas de equações diferenciais. A ideia básica é usar a série de Taylor para obter uma fórmula de derivação da função. Considere a expansão de Taylor da função $f(x)$ no ponto x_0 :

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} \frac{d^k f(x_0)}{dx^k} (x - x_0)^k \\ &= f(x_0) + \frac{1}{1!} f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2!} f''(x_0)(x - x_0)^2 \\ &\quad + \frac{1}{3!} f^{(3)}(x_0)(x - x_0)^3 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}(x_0)(x - x_0)^n + R_n(x) \end{aligned} \quad (1.72)$$

onde $R_n(x)$ representa o erro que se comete ao trucar a série no n -enésimo termo e pode ser estimado usando a fórmula de Lagrange:

$$R_n(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi)(x - x_0)}{(n + 1)!}. \quad (1.73)$$

ξ é um número situado no intervalo (x, x_0) . Fazendo $x - x_0 = h$, temos que $x = x_0 + h$. Substituindo estes valores em (1.72), obtemos

$$f(x_0 + h) = f(x_0) + \frac{1}{1!} f'(x_0)h + \frac{1}{2!} f''(x_0)h^2 + \frac{1}{3!} f'''(x_0)h^3 + O(h^4) \quad (1.74)$$

Permutando h por $-h$, podemos escrever (1.74) como

$$f(x_0 - h) = f(x_0) - \frac{1}{1!} f'(x_0)h + \frac{1}{2!} f''(x_0)h^2 - \frac{1}{3!} f'''(x_0)h^3 + O(h^4) \quad (1.75)$$

onde h é o incremento feito à variável x . Usando as equações (1.74) e (1.75) podemos calcular $f'(x)$ de três modos diferentes como uma diferença quociente e um termo de erro, obtido ao se desprezar os termos restantes da expansão de Taylor. Esses três métodos são conhecidos como *diferenças finitas progressivas*, *diferenças finitas regressivas* e *diferenças finitas centradas*. A fórmula da diferença finita progressiva é obtida a partir da Equação (1.74) isolando $f'(x_0)$ e desprezando os termos de $O(h^2)$, ou seja,

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} + O(h^2), \quad (1.76)$$

onde $O(h^2)$ é o erro que se comete ao desprezar os termos restantes da expansão de Taylor univariada. Derivando (1.76) novamente e usando (1.76) na fórmula resultante, obtemos uma fórmula para $f''(x_0)$, ou seja,

$$\begin{aligned}
f''(x_0) &= \frac{f'(x_0 + h) - f'(x_0)}{h} \\
&= \frac{\frac{f(x_0 + h + h) - f(x_0 + h)}{h} - \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h}}{h} \\
&= \frac{f(x_0 + 2h) - 2f(x_0 + h) + f(x_0)}{h^2}.
\end{aligned} \tag{1.77}$$

Repetindo este procedimento recursivamente, chegamos na fórmula geral para a derivada n -ésima usando o método das diferenças finitas progressivas:

$$f^{(n)}(x_0) = \frac{\sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} f(x_0 + (n-k)h)}{h^n}. \tag{1.78}$$

O coeficiente $\binom{n}{k}$ é dado por

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k! (n-k)!}.$$

A *diferença finita regressiva* é obtida a partir da Equação (1.75) com procedimento similar ao usada para a *diferença finita progressiva*, ou seja,

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} + O(h^2). \tag{1.79}$$

Derivando (1.79), obtemos

$$f''(x_0) = \frac{f'(x_0) - f'(x_0 - h)}{h} \tag{1.80}$$

Usando (1.79) em (1.80), obtemos uma fórmula para calcular a derivada segunda usando o método das diferenças finitas regressivas, ou seja,

$$\begin{aligned}
f''(x_0) &= \frac{f'(x_0) - f'(x_0 - h)}{h} \\
&= \frac{\frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} - \frac{f(x_0 - h) - f(x_0 - h - h)}{h}}{h} \\
&= \frac{f(x_0) - 2f(x_0 - h) + f(x_0 - 2h)}{h^2}.
\end{aligned} \tag{1.81}$$

Pela aplicação recursiva de (1.79), chega-se na fórmula geral para a derivada n -ésima de $f(x_0)$ usando o método das diferenças finitas regressivas:

$$f^{(n)}(x_0) = \frac{\sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} f(x_0 - kh)}{h^n}. \tag{1.82}$$

Na obtenção do método das diferenças finitas centradas usando as equações (1.74) e (1.75), geralmente na literatura, substituímos o $h \rightarrow h/2$, ou seja,

$$f\left(x_0 + \frac{h}{2}\right) = f(x_0) + \frac{1}{1!}f'(x_0)\left(\frac{h}{2}\right) + \frac{1}{2!}f''(x_0)\left(\frac{h}{2}\right)^2 + \frac{1}{3!}f^{(3)}(x_0)\left(\frac{h}{2}\right)^3 + O\left(\left(\frac{h}{2}\right)^4\right) \quad (1.83)$$

$$f\left(x_0 - \frac{h}{2}\right) = f(x_0) - \frac{1}{1!}f'(x_0)\left(\frac{h}{2}\right) + \frac{1}{2!}f''(x_0)\left(\frac{h}{2}\right)^2 - \frac{1}{3!}f^{(3)}(x_0)\left(\frac{h}{2}\right)^3 + O(h^4) \quad (1.84)$$

Subtraindo (1.84) de (1.83), obtemos a fórmula para $f'(x_0)$ usando o método da *diferença finita centrada*:

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0 + h/2) - f(x_0 - h/2)}{h} + O(h^3). \quad (1.85)$$

Observe que na fórmula (1.85) o erro é de terceira ordem e, portanto, é a fórmula que apresenta o menor erro.

Para obtermos $f''(x_0)$ usando o método da diferença finita centrada, usamos um procedimento análogo aos descritos anteriormente, isto é,

$$\begin{aligned} f''(x_0) &= \frac{f'\left(x_0 + \frac{h}{2}\right) - f'\left(x_0 - \frac{h}{2}\right)}{h} \\ &= \frac{\frac{f\left(x_0 + \frac{h}{2} + \frac{h}{2}\right) - f(x_0)}{h} - \frac{f(x_0) - f\left(x_0 - \frac{h}{2} - \frac{h}{2}\right)}{h}}{h} \\ &= \frac{f(x_0 + h) - 2f(x_0) + f(x_0 - h)}{h^2}. \end{aligned} \quad (1.86)$$

Pela aplicação sucessiva do recurso recursivo podemos generalizar (1.86) para derivadas de ordem n usando o método da diferença finita centrada:

$$f^{(n)}(x_0) = \frac{\sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} f\left(x_0 + \left(\frac{n}{2} - k\right)h\right)}{h^n}. \quad (1.87)$$

Rrrrr

Exercícios

1. Encontre os 5 primeiros termos da série de Taylor da função $f(x) = \sin(x)$ no ponto $x_0 = \frac{\pi}{2}$.
2. Calcule a derivada primeira da função $f(x) = \cos x$ no ponto $x_0 = 3.0$ usando os métodos das diferenças finitas progressiva, retrógrada e centrada. Compare os resultados obtidos com o resultado exato.

1.12 ALGORITMO VERLET

O algoritmo de *verlet* é usado para integrar as equações de movimento de *Car-Parri-nello* no programa *Quantum Espresso*. O objetivo deste algoritmo de integração é determinar a posição da partícula na posição $t + \delta t$. O algoritmo é derivado usando a expansão de *Taylor*, ou seja,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}(t)(\delta t)^3 + O((\delta t)^4)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)(\delta t)^2 - \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}(t)(\delta t)^3 + O((\delta t)^4)$$

Todos os símbolos usados aqui apresentam significado usual, ou seja, \mathbf{r} representa a posição do átomo considerado, t representa o tempo e δt é o passo de integração. Somando estas duas equações, obtemos

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)(\delta t)^2 + O((\delta t)^4).$$

Substituindo a aceleração $\ddot{\mathbf{r}}(t)$ nesta equação por $\ddot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{F}/m$, obtemos o algoritmo de *Verlet* para as posições dos átomos no instante $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}(\delta t)^2. \quad (1.88)$$

Para calcularmos a posição dos átomos na posição $\mathbf{r}(t + \delta t)$, precisamos conhecer a posição dos átomos nas posições $\mathbf{r}(t)$ e $\mathbf{r}(t - \delta t)$ e a força $\mathbf{F}(t)$ sobre os átomos no instante t . A força pode ser calculada usando a Equação

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}) = -\left(\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x}, \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial y}, \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial z}\right),$$

onde $\nabla V(\mathbf{r})$ é o gradiente da energia potencial na posição \mathbf{r} . O erro deste algoritmo é de 4ª ordem, $O((\delta t)^4)$, e tem a vantagem de ser simples, acurado, estável e é bastante popular entre os simuladores. No entanto, tem a desvantagem de não calcular as velocidades diretamente a partir das forças, embora não precisemos das velocidades para encontrar as novas posições.

As velocidades $\mathbf{v}(t)$ podem ser calculadas usando o método das diferenças finitas centradas, isto é,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dot{\mathbf{a}}(t)(\delta t)^3 + O((\delta t)^4) \quad (1.89)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\delta t)^2 - \frac{1}{3!}\dot{\mathbf{a}}(t)(\delta t)^3 + O((\delta t)^4) \quad (1.90)$$

Subtraindo a segunda da primeira, obtemos:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t) = 2\mathbf{v}(t)\delta t + O((\delta t)^3)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}.$$

Observe que o erro no cálculo das velocidades $\mathbf{v}(t)$ está na terceira ordem. As velocidades são usadas no algoritmo de Verlet para calcular as energias cinéticas dos átomos do sistema. Com as energias cinéticas, podemos calcular a temperatura instantânea do sistema.

1.13 ALGORITMO VELOCITY VERLET

Como já mencionamos anteriormente, o principal problema do algoritmo de Verlet é que as velocidades no instante t só são calculadas após obter as posições no instante $t + \delta t$. Isto dificulta a implementação do algoritmo e torna mais difícil os cálculos com pressões constantes em que as forças dependem das velocidades no instante t . Vale a pena mencionar que estamos particularmente interessados em algoritmos que levem a conservação da energia e que sejam reversíveis, pelo menos em intervalos de tempo pequenos. Uma modificação do algoritmo de Verlet, conhecido como *Velocity Verlet*, procura sanar estas dificuldades. As posições no instante $t + \delta t$, no algoritmo de *Velocity Verlet*, são derivadas usando a expansão de Taylor:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\delta t)^2, \quad (1.91)$$

Derivando (1.91) em relação ao tempo, obtemos **Error! Reference source not found.**

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\delta t + \frac{1}{2!}\dot{\mathbf{a}}(t)(\delta t)^2. \quad (1.92)$$

Usando o método das diferenças finitas progressivas, podemos escrever $\dot{\mathbf{a}}(t)$ como

$$\dot{\mathbf{a}}(t) = \frac{\mathbf{a}(t + \delta t) - \mathbf{a}(t)}{\delta t}.$$

Usando este resultado em (1.92), obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\delta t + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{a}(t + \delta t) - \mathbf{a}(t)}{\delta t} (\delta t)^2 \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t + \delta t) - \mathbf{a}(t)}{2} \delta t \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t + \delta t) + \mathbf{a}(t)}{2} \delta t \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t + \delta t) + \mathbf{F}(t)}{2m} \delta t \end{aligned} \quad (1.93)$$

A Equação (1.93) mostra que as velocidades no algoritmo de Velocity Verlet são calculadas diretamente das forças e no mesmo tempo em que se calculam as posições. As equações

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}(\delta t)^2. \quad (1.94)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t + \delta t) + \mathbf{F}(t)}{2m} \delta t \quad (1.95)$$

são as equações de integração do algoritmo de Velocity Verlet. Os algoritmos de Verlet e Velocity Verlet apresentam as vantagens de conservarem a energia por um longo período e de serem, por um curto período, reversível temporalmente.

1.14 ALGORITMO *LEAP-FROG*

O algoritmo de integração *leap-frog* é usado no programa de química quântica HyperChem. Este algoritmo pode ser derivado fazendo a expansão em série de Taylor nos tempos $t + \delta t/2$ e $t - \delta t/2$ e depois fazendo a subtração entre as duas expansões e deslocando o tempo nos argumentos em $t + \delta t/2$:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) &= \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t) \frac{\delta t}{2} \\ \mathbf{r}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) &= \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t) \frac{\delta t}{2} \end{aligned}$$

Subtraindo a segunda equação da primeira, obtemos

$$\mathbf{r}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) - \mathbf{r}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) = 2\dot{\mathbf{r}}(t) \frac{\delta t}{2}.$$

Agora, fazendo $t = t + \delta t/2$, obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{r}\left(t + \frac{\delta t}{2} + \frac{\delta t}{2}\right) &= \mathbf{r}\left(t + \frac{\delta t}{2} - \frac{\delta t}{2}\right) + 2\dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \frac{\delta t}{2} \\ \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + 2\dot{\mathbf{r}}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \frac{\delta t}{2} \\ \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t. \end{aligned} \quad (1.96)$$

Esta é a Equação de leap-frog para o cálculo das posições. Esta equação depende das velocidades, cuja equação pode ser derivada fazendo a expansão da série de Taylor ou usando diferenças finitas centrais:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \dot{\mathbf{v}}(t) \frac{\delta t}{2} + \frac{1}{2!} \ddot{\mathbf{v}}(t) \left(\frac{\delta t}{2}\right)^2 + O\left(\left(\frac{\delta t}{2}\right)^3\right)$$

$$\mathbf{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) - \dot{\mathbf{v}}(t) \frac{\delta t}{2} + \frac{1}{2!} \ddot{\mathbf{v}}(t) \left(\frac{\delta t}{2}\right)^2 - O\left(\left(\frac{\delta t}{2}\right)^3\right)$$

Subtraindo a segunda da primeira, obtemos:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \mathbf{a}(t) \delta t$$

ou

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \delta t \quad (1.97)$$

As equações (1.96) e (1.97) são as equações de integração do algoritmo de Leap-Frog. Este algoritmo calcula as velocidades no instante $t + \delta t/2$ e em seguida calcula as posições no instante $t + \delta t$. Portanto, a posição pula o tempo da velocidade e depois a velocidade pula o tempo da posição. Daí o nome *leap-frog*.

A acuracidade para um passo de integração maior é importante na simulação, pois quanto maior for o passo de integração menor será o número de cálculo das forças por unidade de tempo de simulação. Portanto, é vantagem usar um algoritmo sofisticado que permite o uso de um passo de integração grande. Algoritmos mais precisos usam derivadas de mais alta ordem, o que aumenta a quantidade de memória necessária para armazenamento dos dados. Isso não chega a ser um problema, pois a maioria dos computadores usados em simulações possuem memórias suficientes, a não ser que o sistema seja realmente grande. A conservação de energia é algo importante na simulação. Algoritmos de mais alta ordens tendem ser bons para conservar a energia por períodos curtos (poucos passos), mas, em geral, apresentam desvios sistemáticos por longos períodos de simulação. Os algoritmos no estilo de Verlet apresentam conservação de energia moderada em períodos curtos de simulação. No entanto, os desvios em períodos longos de simulação são moderados.

Duas simulações com as mesmas condições iniciais apresentaram trajetórias que serão bem diferentes devidos a propagação dos erros dos algoritmos de integração. Contudo, não devemos nos desesperar com isso, pois estamos interessados em previsões estatísticas. As trajetórias assim obtidas são representativas do espaço de fase, mesmo que não sejam as verdadeiras trajetórias. Em resumo, as principais características dos algoritmos no estilo Verlet são:

- 1) São bastante rápidos;
- 2) Não são muito acurados para simulações longas;
- 3) Requer pouca memória para armazenamento de dados;
- 4) A conservação da energia para simulações pequenas é razoável;
- 5) Os desvios sistemáticos da energia nas simulações longas são pequenos.

1.15 CÁLCULO NUMÉRICO DAS FORÇAS

As forças sobre os átomos podem ser calculadas usando o método das diferenças finitas, como por exemplo, o método das diferenças finitas centradas. Este procedimento pode ser derivado expandindo a energia em série de Taylor:

$$E(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = E(\mathbf{r}) + \nabla E(\mathbf{r})\delta\mathbf{r} + \nabla^2 E(\mathbf{r})(\delta\mathbf{r}) + O((\delta\mathbf{r})^3) \quad (1.98)$$

$$E(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}) = E(\mathbf{r}) - \nabla E(\mathbf{r})\delta\mathbf{r} + \nabla^2 E(\mathbf{r})(\delta\mathbf{r}) + O((\delta\mathbf{r})^3) \quad (1.99)$$

Subtraindo (1.99) de (1.98), obtemos

$$E(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) - E(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r}) = 2\nabla E(\mathbf{r})\delta\mathbf{r} + O((\delta\mathbf{r})^3) \quad (1.100)$$

$$\nabla E(\mathbf{r}) \cong \frac{E(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) - E(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r})}{2\delta\mathbf{r}} \quad (1.101)$$

Usando $\mathbf{F} = -\nabla E(\mathbf{r})$ em (3.89), obtemos uma equação para o cálculo das forças sobre os átomos usando o método das diferenças finitas centradas:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) \cong -\left(\frac{E(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) - E(\mathbf{r} - \delta\mathbf{r})}{2\delta\mathbf{r}}\right) \quad (1.102)$$

Observe que o erro está na terceira ordem, ou seja, esse método tem precisão até a segunda ordem. No caso particular da força sobre o átomo α em uma dimensão x , podemos escrever

$$F_\alpha = -\left(\frac{E_\alpha(x + \delta x) - E_\alpha(x - \delta x)}{2\delta x}\right). \quad (1.103)$$

1.16 GRUPO

Um **grupo** G é um conjunto não vazio de objetos que munido de uma operação binária $\ast = G \times G \rightarrow G$ satisfaz os seguintes axiomas (axiomas de grupo):

- 1) Fechamento: $\forall x, y \in G \rightarrow x \ast y \in G$
- 2) Associatividade: $\forall x, y, z \in G \rightarrow x \ast (y \ast z) = (x \ast y) \ast z$
- 3) Elemento neutro: $\forall x \in G \rightarrow \exists \xi \in G \text{ tal que } x \ast \xi = \xi \ast x = x$
- 4) Elemento inverso: $\forall x \in G \rightarrow \exists y \in G \text{ tal que } x \ast y = y \ast x = \xi$
- 5) Comutatividade: $\forall x, y \in G \rightarrow x \ast y = y \ast x$

Nos axiomas listados acima, denotamos o elemento neutro pelo símbolo ξ . Se o conjunto de objetos apresentar os 5 axiomas definidos anteriormente, o conjunto é chamado de **grupo abeliano**. Se, no entanto, o conjunto G só apresentar os 4 primeiros axiomas, o conjunto é chamado simplesmente de **grupo**.

Exemplos de grupos:

1. $(\mathbb{R}, +)$ é um grupo abeliano;
2. $(\mathbb{R}, -)$ é grupo abeliano;
3. $(\mathbb{R} - 0, \cdot)$ é grupo abeliano;
4. $(M_2(\mathbb{R}), +)$ matrizes 2×2 com entradas reais e com a operação de adição é grupo abeliano;
5. $(\mathbb{Z}, +)$ é grupo sob a operação de adição;
6. $(\mathbb{C}, +)$ é grupo sob a operação de adição;
7. $(\mathbb{P}_n, +)$ onde \mathbb{P}_n representa o conjunto dos polinômios de grau menor ou igual a n .

1.17 CORPO OU FIELD

Em matemática, um **corpo** ou **field** é um conjunto de objetos que é grupo **abeliano** em relação às operações de **adição** e **multiplicação** e, além disso, apresenta o chamado **axioma da distributividade**, ou seja,

- 1) Grupo abeliano em relação à operação de adição (+):
 - a. Fechamento: $\forall x, y \in G \rightarrow x + y \in G$
 - b. Associatividade: $\forall x, y, z \in G \rightarrow x + (y + z) = (x + y) + z$
 - c. Elemento neutro: $\forall x \in G \rightarrow \exists \xi \in G / x + \xi = \xi + x = x$
 - d. Elemento inverso: $\forall x \in G \rightarrow \exists y \in G / x + y = y + x = \xi$
 - e. Comutatividade: $\forall x, y \in G \rightarrow x + y = y + x$
- 2) Grupo abeliano em relação à operação de multiplicação:
 - a. Fechamento: $\forall x, y \in G \rightarrow x \cdot y \in G$
 - b. Associatividade: $\forall x, y, z \in G \rightarrow x \cdot (y \cdot z) = (x \cdot y) \cdot z$
 - c. Elemento neutro: $\forall x \in G \rightarrow \exists \xi \in G / x \cdot \xi = \xi \cdot x = x$
 - d. Elemento inverso: $\forall x \in G \rightarrow \exists y \neq 0 \in G / x \cdot y = y \cdot x = \xi$
 - e. Comutatividade: $\forall x, y \in G \rightarrow x \cdot y = y \cdot x$
- 3) Axioma da distributividade
 - a. $\forall x, y, z \in K \rightarrow x \cdot (y + z) = x \cdot y + x \cdot z$

Os elementos do corpo K são chamados de escalares.

Exemplos:

1. números reais: \mathbb{R} ;

2. números complexos: \mathbb{C} ;
3. números racionais: $\mathbb{Q} = \left\{ \frac{a}{b} \mid a \in \mathbb{Z} \text{ e } b \in \mathbb{Z}^* \right\}$.

1.18 ESPAÇO VETORIAL LINEAR

O espaço vetorial linear E sobre um corpo K é definido como sendo um conjunto de elementos pertencentes ao conjunto E que formam um **grupo abeliano** em relação à operação de adição e que, além disso, obedecem aos seguintes postulados adicionais:

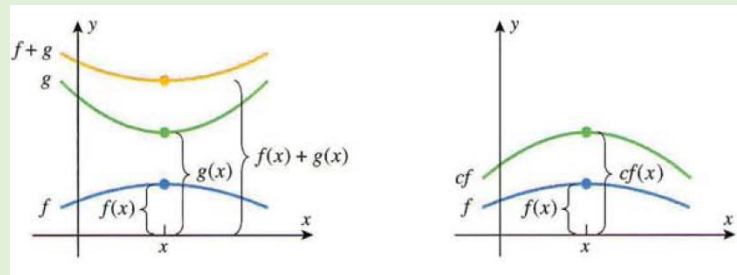
- 1) $\forall \alpha \in K \text{ e } \forall x \in E \Rightarrow \alpha x = x\alpha \in E$ (fechamento)
- 2) $\forall \alpha, \beta \in K \text{ e } \forall x \in E \rightarrow \alpha(\beta x) = (\alpha\beta)x$
- 3) $\forall \alpha \in K \text{ e } \forall x, y \in E \rightarrow \alpha(x + y) = \alpha x + \alpha y$
- 4) $\forall \alpha, \beta \in K \text{ e } \forall x \in E \rightarrow (\alpha + \beta)x = \alpha x + \beta x$
- 5) $\exists 1 \in K / \forall x \in E \rightarrow 1x = x1 = x$

Os elementos do corpo K são denotados aqui pelas gregas α, β, γ etc. Os elementos do espaço vetorial E são escritos em negritos ou uma flechinha sobre a letra que o representa. Os elementos do espaço vetorial são chamados de *vetores*. O símbolo 1 representa aqui o elemento neutro do corpo K .

Exercícios

- 1) Mostre que o conjunto dos vetores flechas sobre o corpo dos reais é um espaço vetorial.
- 2) Mostre que o conjunto $E = \{(x, y) \in \mathbb{R} / y = 2x\}$ sobre o corpo dos reais é um espaço vetorial.
- 3) O conjunto $E = \{(x, y) \in \mathbb{R} / y = 2x + 2\}$ é um espaço vetorial? Justifique sua resposta.
- 4) Mostre que o conjunto dos polinômios de coeficientes reais de grau menor ou igual a 3 é um espaço vetorial sobre o corpo real. Em caso afirmativo, qual é a dimensão desse espaço vetorial? Explicitar um conjunto de base para esse espaço vetorial.
- 5) O conjunto dos números complexos, \mathbb{C} , com as operações usuais é um espaço vetorial sobre ele mesmo, mas é também um espaço vetorial sobre \mathbb{R} .
- 6) Seja o conjunto das funções com valores reais. Dizemos que duas funções f e g são iguais, se, e somente se, $f(x) = g(x)$, $\forall x \in \mathbb{R}$. Definimos o produto de um escalar por uma função real e a soma de duas funções reais por $(cf)(x) = cf(x)$ e $(f + g)(x) = f(x) + g(x)$.

Geometricamente, o gráfico de $(f + g)(x)$ é obtido somando as coordenadas y de $f(x)$ e $g(x)$ para todo x e o gráfico do produto pelo escalar c é obtido multiplicando o valor de $f(x)$ por c para todo x .



Mostre que o conjunto das funções com valores reais no intervalo $(-\infty, \infty)$ e com as operações de multiplicação por escalar e soma definidas acima é um espaço vetorial.

7) O conjunto das matrizes quadradas de ordem 2×2 é um espaço vetorial?

Uma notação bastante usada na mecânica quântica é a notação introduzida por *Paul Andrew Murray Dirac* em 1932, que é a notação *ket*: $|a\rangle$. A notação *ket* é extremamente útil na obtenção de resultados na mecânica quântica e foi inspirada na definição de *produto interno* que veremos logo adiante.

A *dimensão* de um espaço vetorial E é igual a cardinalidade do conjunto de vetores da sua base, ou seja, é igual ao número de elementos do conjunto de base. Uma base de um espaço vetorial é um conjunto de vetores *linearmente independentes* (L.I.) e que seja capaz de gerar o espaço vetorial, ou seja, qualquer vetor do espaço vetorial pode ser representado como combinação linear dos vetores da base. Neste caso, dizemos que a base é *completa*. Por exemplo, considere o conjunto de vetores da base canônica do \mathbb{R}^3 : $\{e_1, e_2, e_3\}$. Então, podemos representar o vetor genérico \mathbf{a} como

$$\mathbf{a} = \alpha e_1 + \beta e_2 + \gamma e_3 = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \gamma \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \beta \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}.$$

Os escalares α , β e γ (elementos do corpo R) representam as projeções do vetor \mathbf{a} nos vetores da base e_1 , e_2 e e_3 que é a representação do vetor \mathbf{a} nessa base. Portanto, a representação de um vetor depende da base escolhida.

Um conjunto de n vetores $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, \dots, \mathbf{v}_n\}$ é dito ser linearmente independente se a única solução não trivial possível para a equação

$$c_1 \mathbf{v}_1 + c_2 \mathbf{v}_2 + c_3 \mathbf{v}_3 + \dots + c_n \mathbf{v}_n = \mathbf{0}$$

for $c_1 = c_2 = c_3 = \dots = c_n = 0$. É claro que a solução trivial $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = \dots = \mathbf{v}_n = 0$ também satisfaz a equação. Mas, esta solução não nos interessa. Isso significa que nenhum vetor do conjunto $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, \dots, \mathbf{v}_n\}$ pode ser representado pela combinação linear dos demais. Por outro lado, qualquer vetor do \mathbb{R}^n pode ser representado como combinação linear dos vetores $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, \dots, \mathbf{v}_n$. Observe que a base de um espaço vetorial não é única. Mas, uma vez escolhida a base a representação do vetor na base escolhida é *única*. De fato, suponha que o vetor \mathbf{v} tenha duas representações diferentes com os mesmos vetores da base n -dimensional:

$$\mathbf{v} = c_1\mathbf{e}_1 + c_2\mathbf{e}_2 + c_3\mathbf{e}_3 + \dots + c_n\mathbf{e}_n \text{ e } \mathbf{v} = a_1\mathbf{e}_1 + a_2\mathbf{e}_2 + a_3\mathbf{e}_3 + \dots + a_n\mathbf{e}_n.$$

Subtraindo a segunda equação da primeira, obtemos

$$\mathbf{0} = (c_1 - a_1)\mathbf{e}_1 + (c_2 - a_2)\mathbf{e}_2 + (c_3 - a_3)\mathbf{e}_3 + \dots + (c_n - a_n)\mathbf{e}_n$$

Como os vetores são L.I., concluímos que $c_1 = a_1, c_2 = a_2, \dots, c_n = a_n$ e, portanto, a representação é *única*.

Exercícios

- 1) O conjunto de vetores $\{(1,0,1), (2,0,0)\}$ é base do \mathbb{R}^3 ?
- 2) O conjunto de vetores $\{(1,1), (0,1)\}$ é uma base do \mathbb{R}^2 ?
- 3) O conjunto de vetores $\{(1,0), (0,1), (2,1)\}$ é uma base do \mathbb{R}^2 ?
- 4) Encontre uma base para o conjunto de matrizes simétricas de ordem 2×2 com entradas reais.

1.19 PRODUTO INTERNO

Dado um espaço vetorial E sobre um corpo K , o produto interno é uma função com uma operação binária que atuando em dois vetores do espaço E retorna um escalar, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle *, * \rangle: E \times E &\rightarrow K \\ \langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle &\rightarrow \alpha \end{aligned}$$

de tal modo que dados quaisquer três vetores $\forall \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c} \in E$ e $\forall \alpha, \beta \in K$, valem os seguintes axiomas:

- i) $\langle \mathbf{a}, \mathbf{a} \rangle \geq 0$ e $\langle \mathbf{a}, \mathbf{a} \rangle = 0 \Leftrightarrow \mathbf{a} = 0$ *Positivo definido*;
- ii) $\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle = (\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle)^* = \langle \mathbf{b}, \mathbf{a} \rangle^*$ *Simétrico conjugado ou simétrico hermitiano*;
- iii) $\langle \mathbf{a}, \alpha\mathbf{b} + \beta\mathbf{c} \rangle = \alpha\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle + \beta\langle \mathbf{a}, \mathbf{c} \rangle$ *Linear na segunda componente*;
- iv) $\langle \alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{b}, \mathbf{c} \rangle = \alpha^*\langle \mathbf{a}, \mathbf{c} \rangle + \beta^*\langle \mathbf{b}, \mathbf{c} \rangle$ *Antilinear ou linear conjugado na primeira componente*.

Estes axiomas foram definidos de acordo com a convenção da física. Em matemática, a linearidade é geralmente definida na primeira componente. Se o espaço vetorial possui produto

interno, ele é chamado de *espaço vetorial com produto interno* ou *espaço de Hausdorff* ou *espaço pré-Hilbert*. O produto escalar definido no \mathbb{R}^3 é um produto interno. Expressando os vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} na base canônica do \mathbb{R}^3 : $\{e_1 = (1,0,0), e_2 = (0,1,0), e_3 = (0,0,1)\}$, temos que

$$\mathbf{a} = a_1 e_1 + a_2 e_2 + a_3 e_3 \text{ e } \mathbf{b} = b_1 e_1 + b_2 e_2 + b_3 e_3.$$

Observe que

$$e_i \cdot e_j = |e_i| |e_j| \cos \theta = 1 \cdot 1 \cdot \cos \theta = \cos \theta = \begin{cases} 1 & \text{se } \theta = 0 \\ 0 & \text{se } \theta = \pi/2 \end{cases}$$

Logo,

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} &= (a_1 e_1 + a_2 e_2 + a_3 e_3) \cdot (b_1 e_1 + b_2 e_2 + b_3 e_3) = \sum_{i,j=1}^3 a_i e_i \cdot b_j e_j \\ &= \sum_{i,j=1}^3 a_i b_j (e_i \cdot e_j) = \sum_{i,j=1}^3 a_i b_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^3 a_i b_i. \end{aligned} \quad (1.104)$$

Em (1.104), definimos uma nova entidade chamada *delta de Kronecker* δ_{ij} que é definida como

$$\delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

O conjunto de vetores $\{e_1, e_2, e_3\}$ forma uma base ortonormal no \mathbb{R}^3 . Essa ideia pode ser estendida, de modo similar, para o \mathbb{R}^n .

Para o caso de um *espaço vetorial complexo* de dimensão n , é mais fácil trabalharmos com a notação de Dirac. Em analogia com o conjunto de bases $\{e_1, e_2, e_3\}$ no \mathbb{R}^3 , vamos definir no \mathbb{C}^n o conjunto de vetores *kets* ou simplesmente *kets*: $|i\rangle$ com $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Vamos assumir que esta base é completa, ou seja, qualquer vetor ket $|a\rangle$ pode ser representado como combinação linear da base $|i\rangle$:

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n |i\rangle a_i. \quad (1.105)$$

Nessa base, qualquer vetor \mathbf{a} fica completamente determinado pela matriz coluna formada pelos coeficientes a_i da expansão de $|a\rangle$ na base $|i\rangle$:

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

Dado o espaço vetorial E , podemos definir o *espaço vetorial dual* de E de tal modo que a cada vetor ket $|a\rangle$ corresponda, biunivocamente, a um vetor $\langle a|$ que vamos chamá-lo de *Bra*. Geralmente, denotamos o espaço vetorial dual por E^* . O vetor bra é obtido fazendo o transposto

conjugado do vetor ket. Portanto, o vetor abstrato bra é um vetor linha em que todas as suas entradas da representação matricial foram tomadas o complexo conjugado, ou seja,

$$\mathbf{a}^\dagger = (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*).$$

O símbolo \dagger (*adaga*) significa que foi tomado o transposto conjugado de \mathbf{a} . Na notação *bracket*, o produto interno do vetor \mathbf{a} com o vetor \mathbf{b} é dado por

$$\langle a||b \rangle = \langle a|b \rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = (a_1^*, a_2^*, \dots, a_n^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \dots + a_n^* b_n = \sum_{i=1}^n a_i^* b_i$$

Note que

$$\langle a|a \rangle = \sum_{i=1}^n a_i^* a_i = \sum_{i=1}^n |a_i|^2$$

é sempre uma quantidade real e positiva e corresponde ao *quadrado do módulo do vetor \mathbf{a}* :

$$|\mathbf{a}|^2 = \langle a|a \rangle.$$

Como o espaço dual E é um espaço vetorial, é natural definirmos uma base *bra* $\{|i\rangle\}$ de tal modo que qualquer vetor bra possa ser expresso como combinação linear dos vetores da base bra, ou seja,

$$\langle a| = \sum_{i=1}^n a_i^* \langle i|. \quad (1.106)$$

O produto interno $\langle a|b \rangle$ pode, agora, ser escrito como

$$\langle a|b \rangle = \left(\sum_{i=1}^n a_i^* \langle i| \right) \left(\sum_{j=1}^n b_j |j\rangle \right) = \sum_{i,j=1}^n a_i^* \langle i|j \rangle b_j.$$

Para que este produto interno fique equivalente à definição (1.104), devemos ter

$$\langle i|j \rangle = \delta_{ij}$$

ou seja,

$$\langle a|b \rangle = \sum_{i,j=1}^n a_i^* \langle i|j \rangle b_j = \sum_{i,j=1}^n a_i^* \delta_{ij} b_j = \sum_{i=1}^n a_i^* b_i.$$

Em resumo, podemos dizer que o vetor ket $|a\rangle$ é representado por uma matriz coluna \mathbf{a} . e o vetor bra $\langle a|$ é representado por uma matriz linha \mathbf{a}^\dagger , e o produto interno é exatamente o produto das matrizes das suas representações. Para determinarmos a j -ésima componente do vetor $|a\rangle$, multiplicamos à esquerda pelo vetor $\langle j|$ da base bra:

$$\langle j|a\rangle = \langle j|\left(\sum_{i=1}^n a_i|i\rangle\right) = \sum_{i=1}^n \langle j|i\rangle a_i = \sum_{i=1}^n \delta_{ij} a_i = a_j \quad (1.107)$$

e

$$\langle a|j\rangle = \left(\sum_{i=1}^n a_i^* \langle i|\right) |j\rangle = \sum_{i=1}^n a_i^* \langle i|j\rangle = \sum_{i=1}^n a_i^* \delta_{ij} = a_j^*. \quad (1.108)$$

Usando (1.107) e (1.108) em (1.105) e (1.106), obtemos

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n |i\rangle \langle i|a\rangle = \left(\sum_{i=1}^n |i\rangle \langle i|\right) |a\rangle. \quad (1.109)$$

$$\langle a| = \sum_{i=1}^n a_i^* \langle i| = \sum_{i=1}^n \langle a|i\rangle \langle i| = \langle a| \left(\sum_{i=1}^n |i\rangle \langle i|\right). \quad (1.110)$$

Estes resultados sugerem que devemos ter

$$\sum_{i=1}^n |i\rangle \langle i| = \mathbb{1} \quad (1.111)$$

Esta entidade é muito importante na derivação de muitas relações e é chamada de *relação de completeza* ou *relação de fechamento*, pois ela nos diz que os vetores da base formam um conjunto completo. Na verdade, (1.111) representa uma matriz identidade ou operador identidade. No caso particular de três dimensões, com os vetores canônicos $\{(1\ 0\ 0), (0\ 1\ 0), (0\ 0\ 1)\}$ temos:

$$\sum_{i=1}^n |i\rangle \langle i| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} (1\ 0\ 0) + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0\ 1\ 0) + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0\ 0\ 1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

1.20 NORMA

Seja E um espaço vetorial sobre um corpo K real ou complexo. Definiremos a norma de E como sendo uma função

$$\|\cdot\|: E \rightarrow \mathbb{R}^+$$

que obedece aos seguintes axiomas:

- i) $\|\mathbf{v}\| \geq 0$ e $\|\mathbf{v}\| = 0 \Leftrightarrow \mathbf{v} = 0$, $\forall \mathbf{v} \in E$
- ii) $\|\alpha \mathbf{v}\| = |\alpha| \|\mathbf{v}\|$, $\forall \mathbf{v} \in E$ e $\alpha \in K$
- iii) $\|\mathbf{v} + \mathbf{w}\| \leq \|\mathbf{v}\| + \|\mathbf{w}\|$, $\forall \mathbf{v}, \mathbf{w} \in E$ (desigualdade triangular)

Portanto, a norma toma um vetor do espaço vetorial e o associa a um escalar positivo (\mathbb{R}^+). O conceito de norma está associado, intuitivamente, à noção de distância geométrica entre dois vetores. Nem todo espaço vetorial possui norma. Mas, se o espaço vetorial apresentar norma, então ele será chamado de **espaço vetorial normado**, e será denotado por $(E, \|\cdot\|)$. Se o espaço vetorial apresentar produto interno, então podemos ter a norma induzida pelo produto interno. Seja, por exemplo, o produto interno (ou escalar) dos vetores \mathbf{v} e \mathbf{w} definido por

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{w} = \|\mathbf{v}\| \|\mathbf{w}\| \cos \theta.$$

Agora, se $\mathbf{v} = \mathbf{w}$, então temos que $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = \|\mathbf{v}\| \|\mathbf{v}\| \cos 0$, ou seja, $\|\mathbf{v}\| = \sqrt{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}}$. Portanto, se o espaço vetorial tiver produto interno, então sempre teremos a norma dada por

$$\|\mathbf{v}\| = \sqrt{\langle \mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle}, \quad \forall \mathbf{v} \in E.$$

1.21 ESPAÇO DE HILBERT

O espaço de Hilbert é um tipo especial de espaço vetorial. O espaço de Hilbert apresenta todas as propriedades de um espaço vetorial ordinário com mais algumas propriedades características. Matematicamente, definimos o espaço de Hilbert como sendo um espaço vetorial completo (“sem buracos”) com **produto interno** e **norma** induzida pelo produto interno.

Alguns autores ainda exigem que o espaço de Hilbert (\mathcal{H}) deva ser **separável**. Um conjunto é separável se possui um **subconjunto enumerável** (contável) e **denso**. Um conjunto A é contável ou enumerável se existir uma função f **injetora** do conjunto A a algum subconjunto dos $\mathbb{N} = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$. Se além disso, a função f for **sobrejetora**, portanto **bijetora**, já que é injetora, então o conjunto A é um conjunto **contável e infinito**, ou seja, tem a mesma **cardinalidade** dos \mathbb{N} . Por outro lado, dizemos que um conjunto A é denso em um conjunto M , digamos, se $\bar{A} = M$, onde \bar{A} denota o **fecho** de A , isto é, o conjunto de todos os **pontos aderentes** de A .

Dissemos, ainda, que o espaço de Hilbert é completo. Isto quer dizer que toda **sequência de Cauchy** é convergente. Uma sequência $(a_n)_{n \in \mathbb{N}}$ é de Cauchy se, e somente se, $\forall \varepsilon > 0$, $\exists n_0 \in \mathbb{N}$ tal que, se $m, n \geq n_0 \Rightarrow |a_m - a_n| < \varepsilon$. Portanto, em uma sequência de Cauchy, a distância entre dois termos consecutivos aproxima-se de zero no limite em que m e n tende para infinito.

Os espaços de Hilbert podem ser de dimensões *finitas ou infinitas*. Como exemplos de espaços de Hilbert de dimensão finita podemos citar \mathbb{R}^n , \mathbb{C}^n etc. como exemplo de espaços de Hilbert de dimensão infinita, podemos citar o espaço das funções com valores complexos quadraticamente integrável (L). Neste caso, podemos definir o produto interno por

$$\langle \varphi(x), \phi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \phi(x) dx \rightarrow \text{finito}.$$

Em mecânica quântica, exigimos que a integral seja finita para que a função de onda seja normalizável. Daí a restrição de que as funções sejam quadraticamente integráveis. Por exemplo, o produto interno

$$\langle e^x, e^{2x} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^x e^{2x} dx \rightarrow \text{infinita}.$$

Portanto, não poderíamos usar essas funções na mecânica quântica, pois o produto interno não existe.

1.22 OPERADOR LINEAR

Um operador é uma entidade matemática ($\hat{O}: E \rightarrow E$) que atuando à esquerda de um vetor ket $|a\rangle \in E$ retorna um vetor ket $|b\rangle \in E$, ou seja, $\hat{O}|a\rangle = |b\rangle$. De modo similar, quando o operador atua à direita de um vetor bra produz outro vetor bra: $\langle a|\hat{O} = \langle b|$.

Como o vetor ket é, por definição, uma matriz coluna e o vetor bra é uma matriz linha e o operador linear é representado por uma matriz, não faz sentido escrevermos $|a\rangle\hat{O}$ ou $\hat{O}\langle a|$.

Estas notações ($|a\rangle\hat{O}$ e $\hat{O}\langle a|$) são notações *proibidas*. Uma outra notação que também não é permitida é $|a\rangle|b\rangle$ ou $\langle a|\langle b|$. Note que

$$|a\rangle|b\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

Este produto não faz sentido.

Em mecânica quântica, estamos particularmente interessados nos operadores lineares, ou seja, operadores que obedecem ao seguinte axioma:

$$\hat{O}(\alpha|a\rangle + \beta|b\rangle) = \alpha\hat{O}|a\rangle + \beta\hat{O}|b\rangle \text{ para } \forall|a\rangle, |b\rangle \in E \text{ e } \forall\alpha, \beta \in K.$$

Exemplo 1. O operador diferencial d/dx é linear, pois

$$\frac{d}{dx}(\alpha f(x) + \beta g(x)) = \alpha \frac{df(x)}{dx} + \beta \frac{dg(x)}{dx}.$$

Exemplo 2. O operador integral é linear, pois

$$\int (\alpha f(x) + \beta g(x)) dx = \alpha \int f(x) dx + \beta \int g(x) dx.$$

Exemplo 3. O operador $\sqrt{\quad}$ não é linear, pois

$$\sqrt{\alpha f(x) + \beta g(x)} \neq \alpha \sqrt{f(x)} + \beta \sqrt{g(x)}.$$

Um operador linear, que representa uma transformação linear, pode ser representado por uma matriz e fica completamente determinado se conhecermos seu efeito sobre os vetores da base. No \mathbb{R}^2 , por exemplo, a matriz que representará o operador será uma matriz 2×2 , ou seja, uma matriz do tipo

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}.$$

Se quisermos determinar a matriz que representa o operador, basta conhecer o seu efeito sobre os vetores da base. Por exemplo, suponha que a base ortonormal seja $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ e que

$$\hat{O}|a\rangle = |b\rangle \quad \text{e} \quad \hat{O}|b\rangle = |a\rangle$$

Agora, suponha que a representação dos vetores $|a\rangle$ e $|b\rangle$ sejam dadas por

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad |b\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Logo,

$$\hat{O}|a\rangle = |b\rangle \Rightarrow \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} a = 0 \\ c = 1 \end{cases}$$

e

$$\hat{O}|b\rangle = |a\rangle \Rightarrow \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} b = 1 \\ d = 0 \end{cases}$$

Portanto, a matriz que representa o operador \hat{O} na base $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ é

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Dada uma base ortonormal $\{|i\rangle\}$, temos que

O operador \hat{O} pode ser escrito usando o formalismo braket.

$$\hat{O}|a\rangle = |b\rangle,$$

onde os vetores $|a\rangle$ e $|b\rangle$ escritos na base $\{|i\rangle\}$ são dados por

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad |b\rangle = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix}$$

Aplicando o operador \hat{O} no vetor $|a\rangle$, temos

$$\hat{O}|a\rangle = \begin{pmatrix} \mathcal{O}_{11} & \mathcal{O}_{12} & \cdots & \mathcal{O}_{1n} \\ \mathcal{O}_{21} & \mathcal{O}_{22} & \cdots & \mathcal{O}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{O}_{n1} & \mathcal{O}_{n2} & \cdots & \mathcal{O}_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_j \mathcal{O}_{1j} \alpha_j \\ \sum_j \mathcal{O}_{2j} \alpha_j \\ \vdots \\ \sum_j \mathcal{O}_{nj} \alpha_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix} \quad (1.112)$$

Portanto,

$$\beta_i = \sum_j \mathcal{O}_{ij} \alpha_j. \quad (1.113)$$

O vetor $|b\rangle$ escrito na base $\{|i\rangle\}$ é dado por

$$|b\rangle = \sum_i \beta_i |i\rangle \quad (1.114)$$

Usando (1.113) em (1.114), obtemos

$$|b\rangle = \hat{O}|a\rangle = \sum_i \sum_j \mathcal{O}_{ij} \alpha_j |i\rangle = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} \alpha_j |i\rangle \quad (1.115)$$

Como $|a\rangle = \sum_j \alpha_j |j\rangle$, então $\alpha_j = \langle j|a\rangle$. Substituindo α_i em (1.115), obtemos

$$\hat{O}|a\rangle = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} \langle j|a\rangle |i\rangle = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} |i\rangle \langle j|a\rangle = \underbrace{\left(\sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} |i\rangle \langle j| \right)}_{\hat{O}} |a\rangle. \quad (1.116)$$

Não se esqueça que $\langle j|a\rangle$ (escalar), e os escalares podem multiplicar os vetores tanto pela direita quanto pela esquerda. Podemos concluir, portanto, que o operador \hat{O} na notação braket é dado por

$$\hat{O} = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} |i\rangle \langle j|. \quad (1.117)$$

Esta notação faz sentido, pois $\sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} |i\rangle \langle j|$, com entradas \mathcal{O}_{ij} , ao ser aplicado a um outro vetor, resulta em um novo vetor. Por exemplo, vamos considerar, por simplicidade, o espaço de dimensão três. Logo,

$$\begin{aligned} \hat{O} &= \sum_{i,j}^3 \mathcal{O}_{ij} |i\rangle \langle j| \\ &= \mathcal{O}_{11}|1\rangle\langle 1| + \mathcal{O}_{12}|1\rangle\langle 2| + \mathcal{O}_{13}|1\rangle\langle 3| + \mathcal{O}_{21}|2\rangle\langle 1| + \mathcal{O}_{22}|2\rangle\langle 2| \\ &\quad + \mathcal{O}_{23}|2\rangle\langle 3| + \mathcal{O}_{31}|3\rangle\langle 1| + \mathcal{O}_{32}|3\rangle\langle 2| + \mathcal{O}_{33}|3\rangle\langle 3| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \mathcal{O}_{11} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) + \mathcal{O}_{12} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} (0 \ 1 \ 0) + \mathcal{O}_{13} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} (0 \ 0 \ 1) \\
&\quad + \mathcal{O}_{21} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) + \mathcal{O}_{22} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0 \ 1 \ 0) + \mathcal{O}_{23} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0 \ 0 \ 1) \\
&\quad + \mathcal{O}_{31} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ 0) + \mathcal{O}_{32} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \ 1 \ 0) + \mathcal{O}_{33} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \ 0 \ 1) \\
&= \mathcal{O}_{11} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}_{12} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}_{13} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}_{21} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad + \mathcal{O}_{22} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}_{23} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}_{31} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad + \mathcal{O}_{32} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}_{33} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \mathcal{O}_{11} & \mathcal{O}_{12} & \mathcal{O}_{13} \\ \mathcal{O}_{21} & \mathcal{O}_{22} & \mathcal{O}_{23} \\ \mathcal{O}_{31} & \mathcal{O}_{32} & \mathcal{O}_{33} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

que é a representação matricial do operador $\hat{\mathcal{O}}$ na base canônica $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$. Mudando a base muda a forma matricial do operador. Os elementos da matriz que representa o operador $\hat{\mathcal{O}}$, podem ser obtidos multiplicando (1.117) à esquerda por $\langle m|$ e à direita por $|n\rangle$, obtemos os elementos da matriz que representa o operador $\hat{\mathcal{O}}$:

$$\langle m|\hat{\mathcal{O}}|n\rangle = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} \langle m|i\rangle \langle j|n\rangle = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} \delta_{mi} \delta_{jn} = \mathcal{O}_{mn}. \quad (1.118)$$

Ou seja, os elementos da matriz que representam o operador são dados por

$$(\mathbf{O})_{mn} = \langle m|\hat{\mathcal{O}}|n\rangle. \quad (1.119)$$

Usando a relação (1.117), vemos claramente que a aplicação do operador sobre um vetor resulta em outro vetor como esperado:

$$\hat{\mathcal{O}}|b\rangle = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} |i\rangle \langle j|b\rangle = \sum_{i,j} |i\rangle \underbrace{\langle j|b\rangle \mathcal{O}_{ij}}_{\text{número}} = \sum_i |i\rangle \left(\underbrace{\sum_j \langle j|b\rangle \mathcal{O}_{ij}}_{\text{número}} \right) = \sum_i |i\rangle b_i, \quad (1.120)$$

onde fizemos

$$\sum_j \langle j|b\rangle \mathcal{O}_{ij} = b_i.$$

O operador $\hat{\mathcal{O}}$ aplicado a um vetor bra $\langle a|$, resulta em outro vetor bra:

$$\langle a|\hat{O} = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} \langle a|i\rangle \langle j| = \sum_j \underbrace{\left(\sum_i \mathcal{O}_{ij} \langle a|i\rangle \right)}_{\text{número}} \langle j| = \sum_j a_j \langle j|,$$

onde fizemos

$$a_j = \sum_i \mathcal{O}_{ij} \langle a|i\rangle.$$

1.22.1 Transposto do operador na notação de Dirac

O transposto do operador

$$\hat{O} = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} |i\rangle \langle j|$$

é dado por

$$\hat{O}^T = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{j,i} |i\rangle \langle j| \text{ ou } \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij} |j\rangle \langle i| \quad (1.121)$$

Na transposição de operadores usando a notação de Dirac, você troca $\mathcal{O}_{ij} \rightarrow \mathcal{O}_{ji}$ ou você troca $|i\rangle \langle j| \rightarrow |j\rangle \langle i|$, mas nunca os dois ao mesmo tempo.

1.22.2 Complexo conjugado do operador na notação de Dirac

O *complexo conjugado* do operador \hat{O} é dado por

$$\hat{O}^* = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij}^* |i\rangle \langle j|. \quad (1.122)$$

1.22.3 Operador adjunto ou conjugado hermitiano

O *adjunto* ou *conjugado Hermitiano* do operador \hat{O} é definido por

$$\hat{O}^\dagger = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ji}^* |i\rangle \langle j| = \sum_{i,j} \mathcal{O}_{ij}^* |j\rangle \langle i|. \quad (1.123)$$

1.22.4 Operador hermitiano ou autoadjunto e antihermitiano

Por definição, um operador linear \hat{O} é *hermitiano* ou *autoadjunto* se o operador for igual ao seu transposto conjugado.

$$\hat{O} = \hat{O}^\dagger.$$

Exemplo de operador hermitiano:

$$\text{a) } \sigma_1 = \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{b)} \quad \sigma_2 = \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{c)} \quad \sigma_3 = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Por outro lado, dizemos que um operador é *antihermitiano* se $\hat{O} = -\hat{O}^\dagger$.

Exemplos de operadores *antihermitianos*:

$$\text{a)} \quad \hat{O} = \begin{pmatrix} -i & 2+i \\ -2+i & i \end{pmatrix}$$

1.22.5 Relações úteis

$$\text{a)} \quad (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$$

$$\text{b)} \quad (\hat{A}|i\rangle)^\dagger = \langle i|\hat{A}^\dagger$$

$$\text{c)} \quad \text{Se } \hat{O} = \hat{O}^\dagger \text{ (hermitiano), então } (\hat{O}|a\rangle = |b\rangle)^\dagger \rightarrow \langle a|\hat{O} = \langle b|$$

1.22.6 Mudança de bases

Dado um espaço vetorial, como vimos, sua base não é única. Dadas duas bases $\{|i\rangle\}$ e $\{|\alpha\rangle\}$ de um mesmo espaço vetorial, gostaríamos de saber qual a relação entre as duas. Aqui, vamos representar a primeira base pelas letras latinas e a segunda pelas letras gregas. Suponha que as duas bases sejam ortonormais, ou seja, $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ e $\langle \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$. Além disso, vamos supor que elas sejam completas, *i.e.*, $\sum_i |i\rangle\langle i| = \mathbb{1}$ e $\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle \alpha| = \mathbb{1}$. Como a base $\{|i\rangle\}$ é completa, então podemos expressar qualquer vetor $|\alpha\rangle$ como combinação linear dos vetores da base $\{|i\rangle\}$, ou seja,

$$|\alpha\rangle = \mathbb{1}|\alpha\rangle = \left(\sum_i |i\rangle\langle i| \right) |\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle U_{i\alpha} = \sum_i |i\rangle (\mathbf{U})_{i\alpha} \quad (1.124)$$

onde definimos $\langle i|\alpha\rangle \equiv U_{i\alpha} = (\mathbf{U})_{i\alpha}$. Agora, como a base $\{|\alpha\rangle\}$ também é completa, então podemos expressar qualquer vetor da base $\{|i\rangle\}$ como combinação linear dos vetores da base $\{|\alpha\rangle\}$, isto é,

$$\begin{aligned} |i\rangle = \mathbb{1}|i\rangle &= \left(\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle \alpha| \right) |i\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle \alpha|i\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle i|\alpha\rangle^* = \sum_\alpha |\alpha\rangle U_{i\alpha}^* \\ &= \sum_\alpha |\alpha\rangle (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha i}. \end{aligned} \quad (1.125)$$

Aqui, fizemos $\langle \alpha|i\rangle = \langle i|\alpha\rangle^* = U_{i\alpha}^* = (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha i}$. Como definimos a matriz \mathbf{U} usando (1.124), temos que $\langle \alpha|i\rangle \neq U_{\alpha i}$, ou seja, $\langle \alpha|i\rangle = U_{i\alpha}^*$. Usando a ortonormalidade das bases, temos que

$$\delta_{ij} = \langle i|j\rangle = \langle i|\mathbb{1}|j\rangle = \sum_{\alpha} \langle i|\alpha\rangle \langle \alpha|j\rangle = \sum_{\alpha} (\mathbf{U})_{i\alpha} (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha j} = (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{ij}.$$

Portanto, $\mathbb{1} = \mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger$. Agora, começando com $\delta_{\alpha\beta} = \langle \alpha|\beta\rangle$, temos

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha\beta} &= \langle \alpha|\beta\rangle = \langle \alpha|\mathbb{1}|\beta\rangle = \sum_i \langle \alpha|i\rangle \langle i|\beta\rangle = \sum_i \langle i|\alpha\rangle^* \langle i|\beta\rangle = \sum_i U_{i\alpha}^* U_{i\beta} = \sum_i (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha i} (\mathbf{U})_{i\beta} \\ &= (\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U})_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Concluimos, portanto, que $\mathbb{1} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}$. Ou seja, a matriz \mathbf{U} é *unitária*, isto é, $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$. Este resultado é muito interessante, porque mostra que duas bases ortonormais estão relacionadas por uma transformação unitária de acordo com (1.124). Os elementos da matriz \mathbf{U} são obtidos fazendo o produto escalar entre os vetores das duas bases: $\langle i|\alpha\rangle = U_{i\alpha} = (\mathbf{U})_{i\alpha}$

Considere novamente o operador \hat{O} . Seja a matriz \mathbf{O} a representação do operador \hat{O} na base $\{|i\rangle\}$ e $\mathbf{\Omega}$ a representação do operador na base $\{|\alpha\rangle\}$. Consequentemente, temos

$$\hat{O}|i\rangle = \mathbb{1}\hat{O}|i\rangle = \left(\sum_j |j\rangle\langle j| \right) \hat{O}|i\rangle = \sum_j |j\rangle\langle j|\hat{O}|i\rangle = \sum_j |i\rangle O_{ji} \quad (1.126)$$

$$\hat{O}|\alpha\rangle = \mathbb{1}\hat{O}|\alpha\rangle = \left(\sum_{\beta} |\beta\rangle\langle\beta| \right) \hat{O}|\alpha\rangle = \sum_{\beta} |\beta\rangle\langle\beta|\hat{O}|\alpha\rangle = \sum_{\beta} |\beta\rangle \Omega_{\beta\alpha} \quad (1.127)$$

Agora, gostaríamos de saber como estas duas matrizes $\mathbf{\Omega}$ e \mathbf{O} estão relacionadas. Note que um elemento da matriz $\mathbf{\Omega}$ pode ser escrito como $\Omega_{\alpha\beta} = \langle \alpha|\hat{O}|\beta\rangle$. Logo,

$$\begin{aligned} \Omega_{\alpha\beta} &= \langle \alpha|\mathbb{1}\hat{O}\mathbb{1}|\beta\rangle = \langle \alpha|\sum_i |i\rangle\langle i| \hat{O} \sum_j |j\rangle\langle j| |\beta\rangle \\ &= \sum_{ij} \langle \alpha|i\rangle \langle i|\hat{O}|j\rangle \langle j|\beta\rangle = \sum_{ij} U_{i\alpha}^* O_{ij} U_{j\beta} = \sum_{ij} (\mathbf{U})_{i\alpha}^* (\mathbf{O})_{ij} (\mathbf{U})_{j\beta} \\ \Omega_{\alpha\beta} &= \sum_{ij} (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha i} (\mathbf{O})_{ij} (\mathbf{U})_{j\beta} \end{aligned} \quad (1.128)$$

Em notação matricial, temos

$$\mathbf{\Omega} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} \quad (1.129)$$

Multiplicando (1.129) à esquerda por \mathbf{U} e à direita por \mathbf{U}^\dagger , obtemos

$$\mathbf{O} = \mathbf{U} \mathbf{\Omega} \mathbf{U}^\dagger \quad (1.130)$$

Portanto, as duas matrizes \mathbf{O} e $\mathbf{\Omega}$ estão relacionadas por uma *transformação unitária*. Este resultado é muito importante na quântica, pois sempre podemos encontrar uma transformação

unitária que transforma um operador hermitiano não diagonal na base $\{|i\rangle\}$ em um operador hermitiano diagonal na base $\{|\alpha\rangle\}$, ou seja,

$$\Omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.131)$$

$$\mathbf{\Omega} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} = \mathbf{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \omega_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \omega_n \end{pmatrix}$$

1. Encontre o *hermitiano conjugado* ou adjunto do operador constante $a + bi$.

Resp.: Se $\hat{O} = a + bi$ com $a, b \in \mathbb{R}$, então $\hat{O}^\dagger = a - bi$

2. Encontre o conjugado hermitiano do operador $\partial/\partial x$.

$$\left\langle \phi \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| \phi \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} dx = [\phi^*(x) \phi(x)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \phi^*(x)}{\partial x} \phi(x) dx = \left\langle -\frac{\partial}{\partial x} \left| \phi \right. \right\rangle.$$

Na obtenção da segunda desigualdade, usamos integração por parte. O termo $[\phi^*(x) \phi(x)]_{-\infty}^{\infty}$ é nulo, pois as funções de onda $\phi(x)$ e $\phi^*(x)$ são nulas no infinito.

Portanto, o conjugado hermitiano de $\partial/\partial x$ é $-\partial/\partial x$.

3. Encontre o conjugado hermitiano do operador

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -i & 1 \end{pmatrix}.$$

$$\hat{O}^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

4. Mostre que o operador identidade é hermitiano.

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{I}^\dagger.$$

5. Mostre que o operador dado a seguir é antihermitiano.

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$$

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{O}^\dagger = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = -\hat{O}.$$

6. Mostre que o operador momento \hat{p}_x é hermitiano.

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Sejam $\varphi(x)$ e $\phi(x)$ dois vetores de um espaço vetorial linear:

$$\begin{aligned}\left\langle -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \middle| \phi(x) \right\rangle &= \left\langle \varphi(x) \middle| \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger \phi(x) \right\rangle = \left\langle \varphi(x) \middle| \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger (-i\hbar)^\dagger \phi(x) \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi(x) \middle| \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger i\hbar \phi(x) \right\rangle = \left\langle \varphi(x) \middle| -\frac{\partial}{\partial x} i\hbar \phi(x) \right\rangle = \left\langle \varphi(x) \middle| -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) \right\rangle\end{aligned}$$

Portanto, $\hat{p}^\dagger = \hat{p}$. Logo, \hat{p} é hermitiano.

7. Mostre que o operador $\partial^2/\partial x^2$ é hermitiano.

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) \middle| \phi(x) \right\rangle &= \left\langle \varphi(x) \middle| \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)^\dagger \phi(x) \right\rangle = \left\langle \varphi(x) \middle| \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger \phi(x) \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi(x) \middle| -\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) \phi(x) \right\rangle = \left\langle \varphi(x) \middle| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) \right\rangle.\end{aligned}$$

8. Mostre que o operador $\hat{\mathcal{H}}$ é hermitiano.

$$\begin{aligned}\langle \hat{\mathcal{H}} \varphi(x) | \phi(x) \rangle &= \left\langle \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V} \right] \varphi(x) \middle| \phi(x) \right\rangle = \left\langle \varphi(x) \middle| \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V} \right]^\dagger \phi(x) \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi(x) \middle| \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)^\dagger + (\hat{V})^\dagger \right] \phi(x) \right\rangle = \left\langle \varphi(x) \middle| \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V} \right] \phi(x) \right\rangle \\ &= \langle \varphi(x) | \hat{\mathcal{H}} \phi(x) \rangle.\end{aligned}$$

Portanto, $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^\dagger$.

1.22.7 Autovalores e autovetores

Vimos que quando um operador linear atua em um vetor produz outro vetor no mesmo espaço vetorial: $\hat{\mathcal{O}}: E \rightarrow E$ ou $\hat{\mathcal{O}}: E^* \rightarrow E^*$. Isto é,

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{O}}|a\rangle &= |b\rangle \\ \langle a|\hat{\mathcal{O}}^\dagger &= \langle b|\end{aligned}\tag{1.132}$$

Existe um caso especial em que o efeito do operador sobre o vetor é apenas multiplicar o vetor por uma constante, ou seja, o operador apenas estica ou encolhe o vetor:

$$\hat{\mathcal{O}}|\alpha\rangle = \omega_\alpha |\alpha\rangle\tag{1.133}$$

$$\langle \alpha|\hat{\mathcal{O}}^\dagger = \omega_\alpha^* \langle \alpha|\tag{1.134}$$

Neste caso, chamamos as constantes ω_α e ω_α^* de *autovalores* e os vetores $|\alpha\rangle$ e $\langle \alpha|$ de *autovetores*.

1.22.8 O valor esperado de um operador hermitiano é real.

Seja um operador hermitiano e $\varphi(x)$ uma função complexa. O valor esperado do operador \hat{O} é dado por $\langle \varphi(x) | \hat{O} | \varphi(x) \rangle$. Como \hat{O} é hermitiano, então vale a igualdade $\hat{O} = \hat{O}^\dagger$. Logo,

$$\langle \varphi(x) | \hat{O} | \varphi(x) \rangle = \langle \varphi(x) | \hat{O}^\dagger | \varphi(x) \rangle^* = \langle \varphi(x) | \hat{O} | \varphi(x) \rangle^*.$$

Portanto, o valor esperado ou valor médio é real.

1.22.9 Os autovalores de um operador hermitiano são reais

Seja \hat{O} um operador hermitiano, isto é, $\hat{O} = \hat{O}^\dagger$. Logo, multiplicando (1.133) à esquerda por $\langle \alpha |$ e multiplicando (1.134) à direita por $|\alpha\rangle$ e subtraindo a segunda equação da primeira, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{O} | \alpha \rangle &= \omega_\alpha \langle \alpha | \alpha \rangle \\ - \\ \langle \alpha | \hat{O}^\dagger | \alpha \rangle &= \omega_\alpha^* \langle \alpha | \alpha \rangle \\ \hline 0 &= (\omega_\alpha - \omega_\alpha^*) \langle \alpha | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (1.135)$$

De acordo com os postulados do produto interno, temos que $\langle \alpha | \alpha \rangle > 0$. Portanto, devemos ter

$$\omega_\alpha - \omega_\alpha^* = 0 \Rightarrow \omega_\alpha = \omega_\alpha^*$$

1.22.10 Os autovetores de um operador hermitiano são ortogonais

Sejam $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ dois autovetores de um operador hermitiano \hat{O} ($\hat{O} = \hat{O}^\dagger$). Logo,

$$\hat{O}|\alpha\rangle = \omega_\alpha|\alpha\rangle \quad (1.136)$$

$$\langle \beta | \hat{O}^\dagger = \omega_\beta^* \langle \beta | \quad (1.137)$$

Multiplicando (1.136) à esquerda por $\langle \beta |$ e multiplicando (1.137) à direita por $|\alpha\rangle$ e subtraindo a segunda da primeira, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \beta | \hat{O} | \alpha \rangle &= \omega_\alpha \langle \beta | \alpha \rangle \\ - \\ \langle \beta | \hat{O}^\dagger | \alpha \rangle &= \omega_\beta^* \langle \beta | \alpha \rangle \\ \hline 0 &= (\omega_\alpha - \omega_\beta^*) \langle \beta | \alpha \rangle \end{aligned}$$

Ou seja,

$$(\omega_\alpha - \omega_\beta^*) \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (1.138)$$

Aqui usamos o fato de que $\omega_\beta^* = \omega_\beta$, pois os autovalores de operadores hermitianos são reais.

A partir de (1.138) concluímos que $\langle \beta | \alpha \rangle = 0$ (ortogonais), se $\omega_\alpha \neq \omega_\beta$ (autovalores não degenerados)

1.23 A FUNÇÃO DELTA DE DIRAC

A função delta de Dirac, denotada por $\delta(x)$, é uma função bastante estranha. A rigor não podemos considerá-la como uma função, pelo menos no sentido usual da definição de função. A função $\delta(x - x_0)$ é definida como

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty & \text{se } x = x_0 \\ 0 & \text{se } x \neq x_0 \end{cases}$$

e

(1.139)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1$$

Vemos que embora $\delta(x - x_0)$ não seja bem definida, a sua integral é. A integral da função delta de Dirac funciona como se fosse um filtro de funções. Por exemplo, seja $f(x)$ uma função bem definida em x_0 . Então,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0).$$

Ou seja, de todos os valores de $f(x)$, a integral seleciona apenas o valor de $f(x)$ quando $x = x_0$.

1.24 CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE

1.24.1 Funções de base de Slater e gaussianas

Veremos, adiante, que na formulação de Roothan, os orbitais monoelétrônicos são representados como combinações lineares de funções de base. Na prática, as funções de bases mais usadas são funções de bases do tipo Slater, gaussianas ou ondas planas. As funções de base do tipo Slater são inspiradas na solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Essas funções apresentam o aspecto geral

$$\phi_{pqs}^{STO}(\zeta, x, y, z) = Nx^p y^q z^s e^{-\zeta r},$$

onde ϕ representa a função de base; N é a constante de normalização; as letras p, q e s representam o momento angular. Por exemplo: se $p = q = s = 0$, então ϕ representa um orbital do tipo s . Se $p = 1$ e $q = s = 0$, então ϕ representa um orbital do tipo p_x . Se $p = s = 0$ e $q = 1$, então ϕ representa um orbital do tipo p_y , e assim por diante. O expoente ζ (letra grega *zeta*)

controla a largura do orbital. Valor grande de ζ produz um orbital estreito. Enquanto um valor pequeno de ζ produz um orbital difuso, ou seja, um orbital com decaimento exponencial lento. A Tabela 1.1 mostra algumas funções de base do tipo Slater.

Tabela 1.1 Funções de base do tipo Slater representando alguns orbitais atômicos. O expoente ζ (zeta) é otimizado previamente com a intenção de obter a menor energia do sistema. r representa a distância do elétron ao núcleo. N representa a constante de normalização.

Orbital	p	q	s	$\phi_{pqs}(\zeta, r)$
s	0	0	0	$Ne^{-\zeta r}$
p_x	1	0	0	$Nxe^{-\zeta r}$
p_y	0	1	0	$Nye^{-\zeta r}$
p_z	0	0	1	$Nze^{-\zeta r}$
d_{xy}	1	1	0	$Nxye^{-\zeta r}$
d_{xz}	1	0	1	$Nxze^{-\zeta r}$
d_{yz}	0	1	1	$Nyze^{-\zeta r}$
d_{x^2}	2	0	0	$Nx^2e^{-\zeta r}$
d_{y^2}	0	2	0	$Ny^2e^{-\zeta r}$
d_{z^2}	0	0	2	$Nz^2e^{-\zeta r}$

Sabemos que existe apenas 5 orbitais d que, geralmente, são denotados por d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Estes orbitais são conhecidos como orbitais de momento angular puro. Embora, na verdade, não sejam. Mas, em termos práticos de programação, é melhor trabalhar com 6 orbitais do tipo d , isto é, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{x^2} , d_{y^2} e d_{z^2} . Os resultados obtidos usando 5 ou 6 orbitais do tipo d são bastantes similares. Os orbitais do tipo Slater fornecem excelentes resultados nos cálculos. No entanto, as integrais que aparecem nos cálculos moleculares são difíceis de serem implementadas computacionalmente. Por este motivo, F. S. Boys propôs, nos anos 50, as funções de base gaussianas, no formato cartesiano, tal como a conhecemos atualmente. As funções de base gaussianas são muito mais simples de serem integradas, mas não são tão eficientes quanto as do tipo Slater. A Tabela 1.2. mostra algumas funções de base do tipo gaussiana.

Tabela 1.2 Funções de base do tipo gaussianas representando alguns orbitais atômicos. O expoente α é otimizado previamente com a intenção de obter a menor energia para o sistema. r representa a distância do elétron ao núcleo. N representa a constante de normalização.

Orbital	l	m	n	$\phi_{lmn}(\alpha, r)$
s	0	0	0	$Ne^{-\alpha r^2}$
p_x	1	0	0	$Nxe^{-\alpha r^2}$
p_y	0	1	0	$Nye^{-\alpha r^2}$
p_z	0	0	1	$Nze^{-\alpha r^2}$
d_{xy}	1	1	0	$Nxye^{-\alpha r^2}$
d_{xz}	1	0	1	$Nxze^{-\alpha r^2}$
d_{yz}	0	1	1	$Nyze^{-\alpha r^2}$
d_{x^2}	2	0	0	$Nx^2e^{-\alpha r^2}$

d_{y^2}	0	2	0	$Ny^2e^{-\alpha r^2}$
d_{z^2}	0	0	2	$Nz^2e^{-\alpha r^2}$

Para sistemas moleculares, as funções gaussianas estão centradas em diferentes átomos. Neste caso, a função gaussiana, centrada no átomo A , por exemplo, assume o seguinte formato geral:

$$\phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, x, y, z) = N(x - x_A)^p(y - y_A)^q(z - z_A)^s e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2}, \quad (1.140)$$

onde N representa a constante de normalização e \mathbf{r}_A denota a posição do átomo A .

Como as funções de base do tipo gaussianas são menos eficientes do que as funções do tipo Slater, então devemos fazer combinações lineares de gaussianas para representar uma função do tipo Slater. Quando usamos n gaussianas para imitar uma Slater, denotamos esse arranjo por

$$STO - nG.$$

Por exemplo: se usarmos 3 gaussianas para representar uma Slater, então denotaremos a $STO - 3G$ por

$$\phi_{pqs}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) = c_1 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_2 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_3 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}),$$

ou seja, usamos três gaussianas para representar uma STO . Se usarmos 6 gaussianas para imitar uma Slater, então a denotaremos por $STO - 6G$, ou seja,

$$\begin{aligned} \phi_{pqs}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) = & c_1 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_2 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_3 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_4 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_5 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) \\ & + c_6 \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}), \end{aligned}$$

Usaremos esta notação mesmo que a gaussiana seja formada por gaussianas contraídas, isto é,

$$\phi_{pqs}^{CGTO}(\alpha, x, y, z) = N \sum_{i=1}^k c_i (x - x_A)^p (y - y_A)^q (z - z_A)^s e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)^2},$$

onde a função $\phi_{pqs}^{CGTO}(\alpha, \mathbf{r})$ é, na verdade, formada pela combinação linear de k gaussianas. O acrônimo $CGTO$ significa “*Contracted Gaussian Type Orbital*”. Essa combinação linear é chamada de gaussianas contraídas. $CGTO$ significa orbitais do tipo gaussiano contraídos.

1.24.2 Tipos de conjuntos de funções de base

Em química quântica, encontramos vários tipos de conjuntos de bases de uso rotineiro.

- 1) **Conjunto mínimo de funções de base:** usa-se apenas uma função de base (STO , GTO , $CGTO$) para representar o orbital atômico.
- 2) **Double-zeta:** quando usamos duas funções de base para representar um orbital atômico.
- 3) **Triplo-zeta:** quando usamos três funções de base para representar um orbital atômico.

- 4) **Quádruplo-zeta (QZ)**: quando usamos 4 funções de base para representar um orbital atômico.
- 5) **Quíntuplo-zeta (5Z)**: quando usamos 5 funções de base para representar um orbital atômico. E assim por diante...
- 6) **Split-valence**: quando usamos 1 função de base para representar os elétrons do core e conjunto de base maiores para representar os elétrons de valência.

Exemplos:

- 1) Conjunto mínimo de funções de base para o átomo de 1_1H .

1_1H

$$1s^1 \quad \varphi = \phi_{1s}$$

Neste caso, usamos apenas uma função de base ϕ_{1s} para representar a função de onda.

- 2) Átomo de C . O átomo de C carbono apresenta a configuração atômica $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. A função de onda para o átomo de carbono usando o conjunto mínimo de funções de base será dada por

$$\varphi = c_1\phi_{1s} + c_2\phi_{2s} + c_3\phi_{2p_x} + c_4\phi_{2p_y} + c_5\phi_{2p_z},$$

ou seja, usamos uma função de base para cada orbital atômico na construção da função de onda.

- 3) Átomo de C usando a base double-zeta. Neste caso, vamos usar duas funções de base para cada orbital atômico, ou seja,

$$\begin{aligned} \varphi = c_1\phi_{1s} + c_2\phi'_{1s} + c_3\phi_{2s} + c_4\phi'_{2s} + c_5\phi_{2p_x} + c_6\phi'_{2p_x} + c_7\phi_{2p_y} + c_8\phi'_{2p_y} \\ + c_9\phi_{2p_z} + c_{10}\phi'_{2p_z}. \end{aligned}$$

- 4) Átomo de C usando o conjunto de base **double-zeta split-valence**. Para este conjunto de funções de base, usamos uma função de base para os elétrons do core e duas funções de base para os orbitais atômicos de valência, ou seja, a função de onda será dada por

$$\begin{aligned} \varphi = c_1\phi_{1s} + c_2\phi_{2s} + c_3\phi'_{2s} + c_4\phi_{2p_x} + c_5\phi'_{2p_x} + c_6\phi_{2p_y} + c_7\phi'_{2p_y} + c_8\phi_{2p_z} \\ + c_9\phi'_{2p_z}. \end{aligned}$$

Portanto, neste caso, usamos 9 funções de base.

1.24.3 Conjuntos de funções de base split-valence de Pople

A nomenclatura adotada por John Pople para denotar o conjunto de funções de base **double-zeta** do tipo **split-valence** segue o padrão dado pela fórmula

$$N - n_1n_2G,$$

onde N denota o número de funções gaussianas contraídas usadas para representar cada função de base dos orbitais atômicos do core eletrônico. Usa-se **double-zeta** para os orbitais atômicos da camada de valência. Neste caso, n_1 representa o número de gaussianas contraídas para a primeira zeta e n_2 representa o número de gaussianas contraídas para a segunda zeta. Portanto, um orbital atômico do core eletrônico poderia ser descrito como

$$\phi_{core}^{CGTO} = \sum_{i=1}^N d_i \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}).$$

Enquanto que os orbitais de valência poderiam ser descritos por, digamos,

$$\phi_{valence}^{CGTO} = c_1 \sum_{i=1}^{n_1} a_i \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}) + c_2 \sum_{i=1}^{n_2} b_i \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}).$$

Aqui, $\phi_{pqs}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r})$ representa a função de base do tipo gaussiana e as constantes a_i e b_i são os coeficientes das combinações lineares. Por exemplo, suponhamos que desejássemos escrever a função de onda φ para o átomo de C usando o conjunto de base de Pople 6 – 31G. O primeiro passo seria escrever a função de onda φ em termos das funções de base do tipo Slater, ou seja,

$$\begin{aligned} \varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1 \phi_{1s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_2 \phi_{2s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_3 \phi_{2s}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_4 \phi_{2p_x}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_5 \phi_{2p_x}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) \\ & + c_6 \phi_{2p_y}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_7 \phi_{2p_y}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_8 \phi_{2p_z}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_9 \phi_{2p_z}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) \end{aligned}$$

Em seguida, substitui-se cada função do tipo Slater pelas respectivas combinações lineares de gaussianas:

$$\begin{aligned} \varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1 \left(\sum_{i=1}^6 d_i \phi_{1s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_2 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_3 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2) \\ & + c_4 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_5 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2) + c_6 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) \\ & + c_7 \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2) + c_8 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_9 \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2). \end{aligned}$$

Portanto, teríamos, para o C, 9 funções de base e 22 funções gaussianas primitivas. Se usássemos o conjunto de funções de base 6 – 311G para o átomo de C, em termos de STO 's, teríamos

$$\begin{aligned} \varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1 \phi_{1s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_2 \phi_{2s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_3 \phi_{2s}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_4 \phi_{2s}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}) + c_4 \phi_{2p_x}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) \\ & + c_5 \phi_{2p_x}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_6 \phi_{2p_x}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}) + c_7 \phi_{2p_y}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_8 \phi_{2p_y}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) \\ & + c_9 \phi_{2p_y}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}) + c_{10} \phi_{2p_z}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{11} \phi_{2p_z}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_{12} \phi_{2p_z}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}). \end{aligned}$$

Em seguida, substituímos cada função de base do tipo *STO* por combinações lineares de funções de base do tipo *GTO*, ou seja,

$$\begin{aligned}
\varphi_C(\mathbf{r}) &= c_1 \left(\sum_{i=1}^6 d_i \phi_{1s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_2 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_3 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) + c_4 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2) \\
&\quad + c_5 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_6 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) + c_7 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2) \\
&\quad + c_8 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_9 \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) + c_{10} \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2) \\
&\quad + c_{11} \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_{12} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) + c_{13} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2).
\end{aligned}$$

Para melhor descrever o direcionamento e o fluxo eletrônico nas ligações entre átomos com diferentes eletronegatividades é necessário adicionar ao conjunto de base, funções polarizadas. Funções polarizadas são funções de base com momento angular maior do que aqueles dos orbitais atômicos preenchidos. Por exemplo, no caso do átomo de hidrogênio, o maior momento angular é $l = 0$, que corresponde ao orbital atômico $1s$. Neste caso, adicionamos uma função de base com momento angular $l = 1$, ou seja, um orbital p . No caso do carbono, o maior momento angular observado é $l = 1$, que corresponde ao orbital atômico p . Neste caso, adicionamos uma função de base com $l = 2$, que corresponde ao orbital atômico d .

No caso de sistemas que possuem elétrons fracamente ligados, como no caso dos ânions e átomos muito grandes como, por exemplo, Br e I, a descrição do sistema melhora com a adição de funções de base que possuem expoentes α pequenos. Isto permite o alargamento da função de base, o que permite a descrição de elétrons que estejam distantes dos núcleos. Seguindo a notação de Pople, podemos escrever

$$N - n_1 n_2 + G(x) \text{ ou } N - n_1 n_2 + ++G(x, x).$$

Quando usamos só um sinal de + significa que adicionamos funções difusas somente nos átomos pesados. Se usamos ++ significa que adicionamos funções difusas também nos hidrogênios. Quando usamos só um (x) significa que usamos funções polarizadas somente nos átomos pesados. Quando usamos (x, x) significa que usamos funções polarizadas também nos átomos

de hidrogênios. Como exemplo, vamos colocar funções polarizadas e difusas no átomo de carbono. Sabemos que a configuração eletrônica do carbono é $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. A função de onda do carbono usando o conjunto de funções de base $6-31+G(d)$ seria dada por

$$\begin{aligned}\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1\phi_{1s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_2\phi_{2s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_3\phi_{2s}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_4\phi_{2s}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) + c_5\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) \\ & + c_6\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_7\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) + c_8\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_9\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) \\ & + c_{10}\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) + c_{11}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{12}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_{13}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) \\ & + c_{14}\phi_{d_{xy}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{15}\phi_{d_{xz}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{16}\phi_{d_{yz}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{17}\phi_{d_{x^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) \\ & + c_{18}\phi_{d_{y^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{19}\phi_{d_{z^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}).\end{aligned}$$

O sobrescrito d em ζ^d significa que o expoente ζ é bem pequeno para permitir que a função de base possa descrever elétrons distantes dos núcleos, ou seja, representa aqui funções difusas. O passo seguinte é substituir as funções do tipo ϕ_{pq}^{STO} por combinações lineares de funções gaussianas, ou seja,

$$\begin{aligned}\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1 \left(\sum_{i=1}^6 d_i \phi_{1s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_2 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_3 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_4 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_5 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_6 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_7 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_8 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_9 \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_{10} \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{11} \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_{12} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_{13} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{14} \phi_{d_{xy}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{15} \phi_{d_{xz}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) \\ & + c_{16} \phi_{d_{yz}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{17} \phi_{d_{x^2}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{18} \phi_{d_{y^2}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{19} \phi_{d_{z^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}).\end{aligned}$$

Portanto, a função de onda para o átomo de carbono usando o conjunto de funções de base $6-31+G(d)$ tem um total de 19 funções de base (funções do tipo Slater) e 32 funções primitivas (funções do tipo gaussianas).

1.25 SÉRIE DE FOURIER

Sem medo de errar, podemos afirmar que entorno de noventa por cento de todos os fenômenos estudados pela física estão, de certa maneira, envolvidos com vibrações ou algum

tipo de onda. Como exemplos, podemos citar a acústica, mecânica dos fluídos, eletromagnetismo, raios X, mecânica quântica, teoria da informação etc. Todos as funções que representam tais fenômenos podem ser adequadamente representadas usando séries de Fourier. Mais precisamente, se

$$f(x): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$$

for uma *função periódica* de período $2L$, *integrável e absolutamente integrável*, então $f(x)$ pode ser expandida em uma série de *Fourier*, ou seja, uma série de *cosenos* e *senos* do tipo

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{a_0}{2} + a_1 \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) + b_1 \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) + a_2 \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + b_2 \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \\ &+ \dots = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right], \end{aligned} \quad (1.141)$$

onde a_0 , a_n e b_n são os chamados *coeficientes de Fourier*. O processo de obter os coeficientes a_n e b_n , que são as amplitudes dos harmônicos de (1.141), é chamado de ***análise de Fourier***. Do ponto de vista prático, a análise de Fourier é extremamente importante, pois, em geral, medimos experimentalmente o sinal $f(x)$ e queremos saber quais os harmônicos que compõe o sinal. Para determinarmos os coeficientes a_0 , a_n e b_n vamos usar os seguintes resultados sobre integrais trigonométricas:

$$\begin{aligned} \int_{-L}^L \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx &= \begin{cases} 0 & \text{se } m \neq n \\ L & \text{se } m = n \end{cases} \\ \int_{-L}^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx &= 0 \\ \int_{-L}^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) dx &= \begin{cases} 0 & \text{se } m \neq n \\ L & \text{se } m = n \end{cases} \\ \int_{-L}^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx &= 0 \\ \int_{-L}^L \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx &= 0. \end{aligned} \quad (1.142)$$

O coeficiente a_0 pode ser determinado integrando ambos os lados de (1.141) no intervalo que se estende de $-L$ a L :

$$\begin{aligned} \int_{-L}^L f(x) dx &= \int_{-L}^L \frac{a_0}{2} dx \\ &+ \int_{-L}^L \left[a_1 \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) + b_1 \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) + a_2 \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + b_2 \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + \dots \right] dx \\ &= a_0 L. \end{aligned}$$

Consequentemente, temos que

$$a_0 = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) dx.$$

Multiplicando (1.141) por

$$\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right),$$

e integrando em relação a x sobre o intervalo $(-L, L)$ e usando as relações (1.142), obtemos uma fórmula para os coeficientes de Fourier a_n 's, ou seja,

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.143)$$

De modo similar, multiplicando (1.141) por

$$\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right),$$

e integrando sobre o intervalo $(-L, +L)$, obtemos uma fórmula para os coeficientes de Fourier b_n 's, ou seja,

$$b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (1.144)$$

Em resumo, as fórmulas que nos permite calcular os coeficientes da série de Fourier são

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) dx \\ a_n &= \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ b_n &= \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \end{aligned} \quad (1.145)$$

Exercícios

- 1) Encontre os coeficientes de Fourier da função $f(x)$ dada por

$$f(x) = \begin{cases} -a & \text{se } -\pi < x < 0 \\ a & \text{se } 0 < x < \pi \end{cases}$$

onde $f(x + 2\pi) = f(x)$.

$$\text{Resposta: } f(x) = \frac{4a}{\pi} \left(\sin x + \frac{1}{3} \sin 3x + \frac{1}{5} \sin 5x + \dots \right).$$

- 2) Encontre os coeficientes da série de Fourier das seguintes funções:

- $f(x) = x \quad (-\pi < x < \pi)$
- $f(x) = x^2 \quad (-\pi < x < \pi)$
- $f(x) = x \quad (0 < x < 2\pi)$
- $f(x) = x^3 \quad (-\pi < x < \pi)$

$$e. f(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } (-\pi < x < 0) \\ k & \text{se } (\pi < x < 0) \end{cases}$$

$$f. f(x) = \begin{cases} -1 & \text{se } (-\pi < x < 0) \\ 1 & \text{se } (\pi < x < 0) \end{cases}$$

- 3) Encontre a série de cossenos da função $f(x) = x$, no intervalo $(0, \pi)$. Sugestão: crie uma função par que contenha, no intervalo $(0, \pi)$, a função $f(x) = x$. Por exemplo, $f(x) = |x|$.
- 4) Encontre a série de senos da função $f(x) = x^2$ no intervalo $(0, \pi)$. Sugestão: crie uma função ímpar que contenha, no intervalo $(0, \pi)$, a função $f(x) = x^2$.

1.25.1 Forma complexa da série de Fourier

A forma complexa da série de *Fourier* é de longe a mais usada. Isto porque a álgebra da série de Fourier na forma complexa é muito mais fácil do que trabalhar com senos e cossenos. A forma complexa pode ser obtida usando as fórmulas de *Euler*, ou seja, $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ e $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$. Com isso, podemos escrever o *seno* e o *cosseno* como

$$\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} \quad \text{e} \quad \sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}. \quad (1.146)$$

Usando as equações (1.146) em (1.141) e fazendo $\theta = n\pi x/L$, obtemos

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(\frac{a_n}{2} + \frac{b_n}{2i} \right) e^{\frac{in\pi x}{L}} + \left(\frac{a_n}{2} - \frac{b_n}{2i} \right) e^{-\frac{in\pi x}{L}} \right] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(c_n e^{\frac{in\pi x}{L}} + c_{-n} e^{-\frac{in\pi x}{L}} \right). \end{aligned} \quad (1.147)$$

Em (1.147) fizemos

$$c_n = \frac{a_n}{2} + \frac{b_n}{2i} \quad \text{e} \quad c_{-n} = \frac{a_n}{2} - \frac{b_n}{2i}.$$

Multiplicando (1.147) por $e^{-\frac{in\pi x}{L}}$ obtemos os coeficientes c_n 's e multiplicando (1.147) por $e^{\frac{in\pi x}{L}}$ obtemos os coeficientes c_{-n} 's, ou seja,

$$\begin{aligned} c_n &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^L f(x) e^{-\frac{in\pi x}{L}} dx, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \\ c_{-n} &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^L f(x) e^{\frac{in\pi x}{L}} dx, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots. \end{aligned} \quad (1.148)$$

As equações (1.148) podem ser combinadas em uma única expressão matemática:

$$c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L f(x) e^{-\frac{in\pi x}{L}} dx, \quad \text{onde } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.149)$$

Em resumo, se $f(x): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ for periódica de período $2L$, integrável e absolutamente integrável, então a série de Fourier de $f(x)$, na forma complexa, pode ser escrita como

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{\frac{in\pi x}{L}}, \quad (1.150)$$

onde os coeficientes c_n 's são dados por (1.149). As equações (1.149) e (1.150) mostram que podemos expandir uma função $f(x)$ em uma série complexa, desde que a função seja *periódica com período $2L$* , integrável e absolutamente integrável.

Exercícios.

1. Encontre a série de Fourier complexa de $f(x) = e^x$ se $-\pi < x < \pi$ e $f(x + 2\pi) = f(x)$ e obtenha a partir dela a série de Fourier usual.
2. Encontre a série de Fourier das seguintes funções:
 - a. $f(x) = -1$ se $-\pi < x < 0$, $f(x) = 1$ se $0 < x < \pi$
 - b. $f(x) = x$ ($-\pi < x < \pi$)
 - c. $f(x) = 0$ se $-\pi < x < 0$, $f(x) = 1$ se $0 < x < \pi$
 - d. $f(x) = x$ ($0 < x < 2\pi$)
 - e. $f(x) = x^2$ ($-\pi < x < \pi$)

1.25.2 Integral de Fourier e transformada de Fourier

Podemos estender a expansão (1.150) para funções que não sejam periódicas. Esta extensão pode ser feita fazendo o período $(-L, L)$ expandir-se para $(-\infty, +\infty)$. Logicamente, qualquer função não periódica cabe no domínio $(-\infty, +\infty)$. Esta ideia pode ser desenvolvida usando as equações (1.149) e (1.150). Vamos definir uma nova variável α_n tal que $\alpha_n = n\pi/L$. Logo,

$$\Delta\alpha = \alpha_{n+1} - \alpha_n = \pi/L.$$

Consequentemente, temos que

$$\frac{1}{2L} = \frac{\Delta\alpha}{2\pi}.$$

Com essas mudanças, podemos reescrever as equações (1.149) e (1.150) como seguem:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\alpha_n x}, \quad (1.151)$$

$$c_n = \frac{\Delta\alpha}{2\pi} \int_{-L}^L f(x) e^{-i\alpha_n x} dx = \frac{\Delta\alpha}{2\pi} \int_{-L}^L f(u) e^{-i\alpha_n u} du. \quad (1.152)$$

Em (1.152), trocamos a variável de integração x para a variável de integração u a fim de evitar confusão, já que vamos substituir (1.152) em (1.151), ou seja,

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\Delta\alpha}{2\pi} \int_{-L}^L f(u) e^{-i\alpha_n u} du \right) e^{i\alpha_n x} \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta\alpha}{2\pi} \int_{-L}^L f(u) e^{i\alpha_n(x-u)} du = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} F(\alpha_n) \Delta\alpha, \end{aligned}$$

onde fizemos

$$F(\alpha_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-L}^L f(u) e^{i\alpha_n(x-u)} du$$

com $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Observe que a Equação

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} F(\alpha_n) \Delta\alpha$$

tem o aspecto formal de uma soma de *Riemann*. Quando $L \rightarrow \pm\infty$, temos que $\Delta\alpha \rightarrow 0$. Isto significa que

$$\lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \left(\sum_{n=-\infty}^{+\infty} F(\alpha_n) \Delta\alpha \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha) d\alpha,$$

ou seja, no limite em que $\Delta\alpha \rightarrow 0$ temos

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha) d\alpha. \quad (1.153)$$

Em (1.153), a variável α_n deixa de ser discreta e passou a ser contínua, pois não se trata mais de um somatório e sim de uma integral. Portanto, podemos suprimir o subíndice n de α :

$$F(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) e^{i\alpha(x-u)} du. \quad (1.154)$$

Substituindo (1.154) em (1.55) e rearranjando os termos, obtemos:

$$\begin{aligned}
f(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha) d\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) e^{i\alpha(x-u)} du d\alpha \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) e^{-i\alpha u} du \right] e^{i\alpha x} d\alpha \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) e^{i\alpha x} d\alpha,
\end{aligned}$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) e^{i\alpha x} d\alpha, \quad (1.155)$$

onde

$$\mathcal{F}(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) e^{-i\alpha u} du$$

é chamada de *transformada de Fourier* de $f(x)$. Não existe motivo para continuarmos usando a variável de integração u , visto que não há mais possibilidade de confusão. Assim, podemos voltar à variável de integração x , ou seja,

$$\mathcal{F}(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\alpha x} dx. \quad (1.156)$$

A *transformada de Fourier*, $\mathcal{F}(\alpha)$, existe quando $f(x)$ for *contínua por parte* e for *absolutamente integrável* em relação à variável x .

Exemplo 1. Encontre a transformada de Fourier de

$$f(x) = \begin{cases} k & \text{se } 0 < x < a \\ 0 & \text{se } x \leq 0 \text{ ou } x \geq a. \end{cases}$$

Solução.

$$\mathcal{F}(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\alpha x} dx = \frac{k}{2\pi} \int_0^a e^{-i\alpha x} dx = \frac{k}{2\pi} \left(\frac{e^{-i\alpha x} - 1}{-i\alpha} \right).$$

Usando esta transformada, podemos escrever $f(x)$ como

$$\begin{aligned}
f(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) e^{i\alpha x} d\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k}{2\pi} \left(\frac{e^{-i\alpha x} - 1}{-i\alpha} \right) e^{i\alpha x} d\alpha, \\
f(x) &= \frac{k}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1 - e^{-i\alpha x}}{i\alpha} \right) e^{i\alpha x} d\alpha.
\end{aligned}$$

Exemplo 2. Encontre a transformada de Fourier e a integral de Fourier da função

$$f(x) = \begin{cases} 0 & -\infty < x < -a/2 \\ 1 & -a/2 < x < a/2 \\ 0 & a/2 < x < \infty \end{cases}$$

Solução.

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(\alpha) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\alpha x} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-a/2}^{+a/2} e^{-i\alpha x} dx = \frac{1}{-i\alpha 2\pi} (e^{-i\alpha x}) \Big|_{-a/2}^{+a/2} \\
&= \frac{1}{\alpha\pi} \left(\frac{e^{i\alpha a/2} - e^{-i\alpha a/2}}{2i} \right) = \frac{\text{sen}(\alpha a/2)}{\alpha\pi}. \\
f(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) e^{i\alpha x} d\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen}(\alpha a/2)}{\alpha\pi} e^{i\alpha x} d\alpha
\end{aligned}$$

Exemplo 3. Encontre a transformada de Fourier e a integral de Fourier da função delta de Dirac.

Solução.

De acordo com (1.156) e (1.155), a transformada de Fourier da função $\delta(x - x_0)$ é dada por

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(\alpha) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) e^{-i\alpha x} dx = \frac{1}{2\pi} e^{-i\alpha x_0} \\
\delta(x - x_0) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) e^{i\alpha x} d\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\pi} e^{-i\alpha x_0} e^{i\alpha x} d\alpha = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha(x-x_0)} d\alpha
\end{aligned}$$

Esta representação da função delta de Dirac é bastante útil na mecânica quântica.

1.25.3 Variáveis conjugadas

Nas transformadas abstratas que desenvolvemos anteriormente, usamos as variáveis α e x . Estas variáveis são chamadas de **variáveis conjugadas**. As variáveis conjugadas são diferentes dependendo das aplicações. Por exemplo, em acústica e telecomunicações usamos a frequência (ν) e o tempo (t):

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu, \quad (1.157)$$

$$\mathcal{F}(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt. \quad (1.158)$$

O uso do 2π tem uma boa razão, pois t e ν são grandezas físicas que medimos experimentalmente. Os matemáticos preferem usar t e ω (frequência angular), onde $\omega = 2\pi\nu$. Na mecânica quântica usamos a posição \mathbf{r} e o momento dividido pela constante de Planck, \mathbf{p}/\hbar como variáveis conjugadas:

$$f(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\mathbf{p}/\hbar) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar} d(\mathbf{p}/\hbar), \quad (1.159)$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{p}/\hbar) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar} d\mathbf{r}. \quad (1.160)$$

Na teoria da difração de raios-x usamos a abertura, x , e o seno do ângulo de difração dividido pelo comprimento de onda, $p = \text{sen}\theta/\lambda$.

1.25.4 Transformada seno e cosseno de Fourier

Se a função $f(x)$ for ímpar, então podemos escrever a transformada de Fourier de $f(x)$ em termos da função seno. Por outro lado, se $f(x)$ for par, então podemos escrever a transformada de $f(x)$ em termos da função cosseno.

Primeiro, vamos mostrar que se $f(x)$ é ímpar, então $\mathcal{F}(\alpha)$ também será ímpar. Para isso, vamos expandir (1.156) em termos de senos e cossenos usando a relação de Euler.

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(\alpha) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\alpha x} dx = \mathcal{F}(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) (\cos \alpha x - i \sin \alpha x) dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (f(x) \cos \alpha x - f(x) i \sin \alpha x) dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cos \alpha x dx - \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \sin \alpha x dx.\end{aligned}$$

A integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cos \alpha x dx$$

é nula, pois o produto $f(x) \cos \alpha x$ representa uma função ímpar, ou seja, $f(-x) \cos(-\alpha x) = -f(x) \cos \alpha x$, e a integral de uma função ímpar sobre um intervalo simétrico em relação a origem é nula. Consequentemente, podemos escrever

$$\mathcal{F}(\alpha) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \sin(\alpha x) dx. \quad (1.161)$$

Como

$$\mathcal{F}(-\alpha) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \sin(-\alpha x) dx = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \sin(\alpha x) dx = -\mathcal{F}(\alpha),$$

então $\mathcal{F}(\alpha)$ é uma função ímpar. Expandindo a exponencial de (1.155) e usando uma argumentação similar à usada para obter ((1.161), obtemos

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) e^{i\alpha x} d\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) (\cos \alpha x + i \sin \alpha x) d\alpha = 2i \int_0^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) \sin \alpha x d\alpha \\ f(x) &= 2i \int_0^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) \sin \alpha x d\alpha. \end{aligned} \quad (1.162)$$

Se substituirmos (1.161) em (1.162) vemos que $(-i/\pi)(2i) = 2/\pi$. Portanto, podemos abolir a unidade imaginária tanto em (1.161) quanto (1.162). Com isso conseguimos *o par de transformada de Fourier seno* para funções ímpares, ou seja,

$$\mathcal{F}(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{+\infty} f(x) \sin(\alpha x) dx \quad (1.163)$$

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) \sin \alpha x d\alpha. \quad (1.164)$$

Poderíamos ter usado $2/\pi$ em apenas uma das integrais, mas optamos por usar $\sqrt{2/\pi}$ nas duas integrais, questão de gosto pessoal. Usando um raciocínio similar a este, obteremos *o par de transformada de Fourier cosseno* para funções pares, ou seja,

$$\mathcal{F}(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{+\infty} f(x) \cos(\alpha x) dx \quad (1.165)$$

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{+\infty} \mathcal{F}(\alpha) \cos(\alpha x) d\alpha. \quad (1.166)$$

1.25.5 Transformada discreta de Fourier

A transformada discreta de Fourier (do inglês, Discrete Fourier Transform – DFT) é a forma discreta da transformada de Fourier de uma função $f(x)$ periódica. Por simplicidade, vamos assumir que o período da função $f(x)$ seja 2π . Vamos supor ainda que conheçamos apenas alguns valores discretos de $f(x)$ que são, geralmente, coletados experimentalmente em problemas reais de telecomunicações, processamento de imagens, séries temporais e problemas de engenharia. Novamente, por simplicidade, vamos supor que estes pontos sejam igualmente espaçados, ou seja,

$$x_k = \frac{2\pi k}{N} \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1.$$

Mesmo conhecendo só alguns valores discretos de $f(x)$, podemos aproximar $f(x)$ por um polinômio trigonométrico complexo $p(x)$ de tal modo que

$$f(x_k) = p(x_k) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n e^{inx_k} \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (1.167)$$

Nosso problema agora é encontrar os coeficientes c_n de (1.167). Multiplicando ambos os lados de (1.167) por e^{-imx_k} e somando sobre k , devemos somar e não integrar como havíamos feito na série de Fourier, pois os valores de $f(x)$ são discretos, obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{N-1} f(x_k) e^{-imx_k} &= \sum_{k=0}^{N-1} \left(\sum_{n=0}^{N-1} c_n e^{inx_k} \right) e^{-imx_k} \\ \sum_{k=0}^{N-1} f(x_k) e^{-imx_k} &= \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} c_n e^{i(n-m)x_k} \\ \sum_{k=0}^{N-1} f(x_k) e^{-imx_k} &= \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} c_n e^{\frac{i(n-m)2\pi k}{N}} \\ \sum_{k=0}^{N-1} f(x_k) e^{-imx_k} &= \sum_{n=0}^{N-1} c_n \sum_{k=0}^{N-1} e^{\frac{i(n-m)2\pi k}{N}}. \end{aligned} \quad (1.168)$$

O lado direito de (1.168) é nulo se $m \neq n$. De fato, usando a soma dos N primeiros termos de uma série geométrica, temos que

$$\sum_{k=0}^{N-1} e^{\frac{i(n-m)2\pi}{N}k} = \sum_{k=0}^{N-1} \left(\underbrace{e^{\frac{i(n-m)2\pi}{N}}}_{r} \right)^k = \sum_{k=0}^{N-1} r^k = 1 + r + r^2 + \dots + r^{N-1} = \frac{1 - r^N}{1 - r} = 0.$$

O resultado anterior foi obtido observando que

$$r^N = e^{\frac{i(n-m)2\pi}{N}N} = e^{i(n-m)2\pi} = \cos[(n-m)2\pi] + i\sin[(n-m)2\pi] = 1.$$

Agora, se $m = n$, então o lado direito de (1.168) é N . De fato,

$$\sum_{k=0}^{N-1} e^{\frac{i(n-m)2\pi}{N}k} = \sum_{k=0}^{N-1} 1 = \underbrace{1 + 1 + 1 + \dots + 1}_{N \text{ vezes}} = N.$$

Consequentemente, podemos reescrever (1.168) como

$$\sum_{k=0}^{N-1} f(x_k) e^{-inx_k} = c_n N.$$

$$c_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} f(x_k) e^{-inx_k} \quad (1.169)$$

Em (1.169), trocamos m por n . Usando (1.169) podemos escrever $f(x)$ como

$$f(x) \cong p(x) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n e^{inx}. \quad (1.170)$$

A aproximação será tanto melhor quanto maior for o número pontos coletados e usados na transformada discreta de Fourier.

1.25.6 Forma vetorial da DFT

Seja as medidas experimentais $f_k = f(x_k)$ arranjadas sob a forma de um vetor, ou seja,

$$\mathbf{f} = [f_0, f_1, f_2, \dots, f_{N-1}]^T.$$

As transformadas discretas, relativas a essas medidas, podem também ser colocadas sob a forma de vetor, ou seja,

$$\hat{\mathbf{f}} = [\hat{f}_0, \hat{f}_1, \hat{f}_2, \dots, \hat{f}_{N-1}]^T,$$

com as componentes dadas por

$$\hat{f}_n = c_n N = \sum_{k=0}^{N-1} f_k e^{-inx_k}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (1.171)$$

O conjunto de equações (1.171) é chamado de *espectro das frequências*, pois \hat{f}_n representa a contribuição n para o sinal. Em notação vetorial, podemos escrever

$$\hat{\mathbf{f}} = \mathbf{F}_N \mathbf{f} \quad (1.172)$$

As entradas da *matriz de Fourier* \mathbf{F}_N são dadas por

$$e^{-inx_k} = e^{\frac{-in2\pi k}{N}} = \left(e^{\frac{-i2\pi}{N}} \right)^{nk} = w^{nk},$$

onde $n = 0, 1, 2, \dots, N-1$ percorre as linhas da matriz e $k = 0, 1, 2, \dots, N-1$ percorre as colunas. Expandindo (1.172), temos

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_0 \\ \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2 \\ \vdots \\ \hat{f}_{N-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w^0 & w^0 & w^0 & \dots & w^0 \\ w^0 & w^1 & w^2 & \dots & w^{N-1} \\ w^0 & w^2 & w^4 & \dots & w^{2(N-1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ w^0 & w^{N2} & w^{N3} & \dots & w^{(N-1)^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0 \\ f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_{N-1} \end{pmatrix} \quad (1.173)$$

Exemplo de aplicação de (1.173): suponha que coletamos 4 medidas, ou seja, $\mathbf{f} = [0 \ 1 \ 4 \ 9]^T$. Como $N = 4$, então

$$w = e^{\frac{-i2\pi}{N}} = e^{\frac{-i2\pi}{4}} = e^{\frac{-i\pi}{2}} = -i.$$

Consequentemente, temos que $w = (-i)^{nk}$. Neste caso, (1.173), para este exemplo particular, se torna

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_0 \\ \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2 \\ \hat{f}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w^0 & w^0 & w^0 & w^0 \\ w^0 & w^1 & w^2 & w^3 \\ w^0 & w^2 & w^4 & w^6 \\ w^0 & w^3 & w^6 & w^9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0 \\ f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -i & -1 & i \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & i & -1 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 4 \\ 9 \end{pmatrix} \quad (1.174)$$

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_0 \\ \hat{f}_1 \\ \hat{f}_2 \\ \hat{f}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 14 \\ -4 + 8i \\ -6 \\ -4 - 8i \end{pmatrix} \quad (1.175)$$

Usando (1.172), podemos recuperar as medidas discretas de $f(x)$ tomando a inversa de \mathbf{F}_N , ou seja,

$$\mathbf{f} = \mathbf{F}_N^{-1} \hat{\mathbf{f}}, \quad (1.176)$$

onde a inversa de \mathbf{F}_N pode ser calculada como

$$\mathbf{F}_N \mathbf{F}_N^* = N\mathbf{I} \Rightarrow \mathbf{F}_N^{-1} = \frac{1}{N} \mathbf{F}_N^*. \quad (1.177)$$

Para provar este resultado, primeiro observamos que \mathbf{F}_N é uma matriz simétrica. Agora, seja \mathbf{H}_N a matriz dada por $\mathbf{F}_N \mathbf{F}_N^*$, ou seja,

$$\mathbf{H}_N = \mathbf{F}_N \mathbf{F}_N^*.$$

Um elemento h_{jk} de \mathbf{H}_N , é dado por

$$\begin{aligned} h_{jk} &= \sum_{n=0}^{N-1} [w^j (w^*)^k]^n = [w^j (w^*)^k]^0 + [w^j (w^*)^k]^1 + [w^j (w^*)^k]^2 + \dots + [w^j (w^*)^k]^{N-1} \\ &= \begin{cases} 0 & j \neq k \\ N & j = k. \end{cases} \end{aligned}$$

De fato, se $j = k$ temos que

$$\sum_{n=0}^{N-1} [w^k (w^*)^k]^n = \sum_{n=0}^{N-1} \left[e^{\frac{-i2\pi k}{N}} e^{\frac{i2\pi k}{N}} \right]^n = \sum_{n=0}^{N-1} 1^n = 1 + 1 + \dots + 1 = N.$$

Se $j \neq k$, então

$$\sum_{n=0}^{N-1} [w^j (w^*)^k]^n = \sum_{n=0}^{N-1} \left[\underbrace{e^{\frac{i2\pi(k-j)}{N}}}_{\textcolor{red}{r}} \right]^n = \sum_{n=0}^{N-1} r^n = \frac{1 - r^N}{1 - r} = 0$$

Portanto, \mathbf{H}_N é uma matriz diagonal que pode ser escrita como $\mathbf{H}_N = N\mathbf{I}$, onde \mathbf{I} é a matriz identidade de dimensões $N \times N$.

Em resumo, dada a transformada discreta

$$\hat{f}_n = c_n N = \sum_{k=0}^{N-1} f_k e^{-inx_k} = \sum_{k=0}^{N-1} f_k e^{\frac{-i2\pi kn}{N}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (1.178)$$

A transformada inversa será dada por

$$f_n(x_k) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \hat{f}_n(x_k) e^{inx_k} = \sum_{k=0}^{N-1} \hat{f}_n(x_k) e^{\frac{i2\pi kn}{N}}, \quad (1.179)$$

com $n = 0, 1, 2, \dots, N-1$.

Em nosso exemplo particular, podemos aproximar $f(x)$ como

$$f(x) \cong \sum_{n=0}^{N-1} c_n e^{inx}, \quad (1.180)$$

com c_n dado por

$$c_n = \frac{\hat{f}_n}{N}.$$

$$\begin{aligned} f(x) &\cong \sum_{n=0}^{N-1} c_n e^{inx} = c_0 + c_1 e^{ix} + c_2 e^{i2x} + c_3 e^{i3x} \\ &= 4 + (-2 + 4i)e^{ix} - \frac{3}{2}e^{i2x} + (-2 - 4i)e^{i3x} \end{aligned}$$

1.26 ONDAS PLANAS

As ondas planas são definidas como

$$\phi(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}},$$

onde a constante de normalização N é dada por $N = 1/\sqrt{\Omega}$, sendo Ω o volume da célula periódica; \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca. Desde que as ondas planas formam um conjunto completo e ortonormal, elas podem ser usadas para expandir os orbitais atômicos.

1.27 TEOREMA VARIACIONAL.

Seja $|\tilde{\psi}\rangle$ uma função que obedece às condições de aceitabilidade para uma função de onda, isto é, $|\tilde{\psi}\rangle$ é integral e suas derivadas primeira e segunda são contínuas. Neste caso, o valor \tilde{E} esperado da energia será sempre maior ou igual a energia verdadeira do sistema, isto é, $\tilde{E} \geq E_0$, onde E_0 denota a energia verdadeira do sistema no estado fundamental. A igualdade só se verifica quando $|\tilde{\psi}\rangle \equiv |\psi_0\rangle$, onde $|\psi_0\rangle$ representa a função de onda do estado fundamental.

Para provarmos este teorema, primeiro assumimos que as autofunções $\psi_0, \psi_1, \psi_2 \dots$ do operador $\hat{\mathcal{H}}$ formam uma base ortonormal no espaço de Hilbert. Consequentemente, qualquer função $\tilde{\psi}$ tentativa pode ser representada como uma combinação linear das funções deste conjunto base, ou seja,

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle. \quad (1.181)$$

O valor esperado da energia, usando a função de onda $|\tilde{\psi}\rangle$, é dado por

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle}. \quad (1.182)$$

Substituindo (1.181) em (1.182), obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle \sum_i c_i \psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \sum_k c_k \psi_k \rangle}{\langle \sum_i c_i \psi_i | \sum_k c_k \psi_k \rangle} = \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \langle \psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \psi_k \rangle}{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \langle \psi_i | \psi_k \rangle} = \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \langle \psi_i | E_k | \psi_k \rangle}{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \langle \psi_i | \psi_k \rangle} \\ &= \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_k E_k \delta_{ik}}{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \delta_{ik}} = \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i}{\sum_i c_i^* c_i} \geq \frac{\sum_i c_i^* c_i E_0}{\sum_i c_i^* c_i} = E_0, \end{aligned}$$

ou seja, $\tilde{E} \geq E_0$. Nesta demonstração, usamos o fato de que o espectro energético do operador hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ pode ser ordenado, isto é, $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$.

O teorema variacional nos fornece um critério poderoso para encontrarmos a energia de um sistema. De todas as funções de onda tentativas possíveis, somente aquela que se assemelha a função de onda verdadeira é que é capaz de entrega a energia do estado fundamental. Portanto, quanto menor for a energia da função de onda tentativa melhor será a qualidade da

função de onda. O teorema variacional ou princípio variacional é, portanto, um critério para a otimização da função de onda de um sistema.

1.28 UNIDADES ATÔMICAS

Na escala atômica, as unidades no sistema internacional de unidades não são as melhores unidades para se trabalhar devido as pequenas dimensões dos sistemas atômicos. Nesse sentido, definimos novas unidades que são apropriadas para a escala atômica, chamadas de *unidades atômicas* de tal modo que a equação de Schrödinger se torne adimensional. Por exemplo, considere a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z). \quad (1.183)$$

A ideia aqui é fazer uma mudança de coordenadas de tal modo que no novo sistema de coordenadas a equação de Schrödinger seja adimensional, ou seja, $(x, y, z) \rightarrow (p, q, s)$ de tal modo que

$$x = \lambda p; \quad y = \lambda q; \quad z = \lambda s$$

onde p, q e s representam as novas coordenadas e λ uma constante apropriada. Além disso, vamos definir a função $\tilde{\psi}$ de tal modo que

$$\psi(x, y, z) = \tilde{\psi}(p, q, s),$$

ou seja, a função $\tilde{\psi}$ assim definida é também função de x, y e z . As derivadas $\partial^2/\partial x^2, \partial^2/\partial y^2$ e $\partial^2/\partial z^2$ no novo sistema de coordenadas são dadas por

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{\psi}[p, q, r]}{\partial p} \frac{\partial p}{x} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial p}. \quad (1.184)$$

Deletando as funções ψ e $\tilde{\psi}$ de (1.184) obtemos o operador

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial p}.$$

A derivada segunda pode ser obtida como

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial p} \right) = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial p} \right) = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial p^2}.$$

De modo similar, obtemos as derivadas $\partial^2/\partial y^2$ e $\partial^2/\partial z^2$ no sistema de coordenadas (p, q, s) . Portanto, o laplaciano no novo sistema de coordenadas é dado por

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial p^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial q^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial s^2} \right) = \frac{1}{\lambda^2} \nabla^2 \tilde{\psi}.$$

A distância r de (1.183), no sistema de coordenadas (p, q, s) pode ser escrito como

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \sqrt{(\lambda p)^2 + (\lambda q)^2 + (\lambda s)^2} = \lambda \tilde{r},$$

onde \tilde{r} representa a distância no novo sistema de coordenadas. Usando estes resultados em (1.183), obtemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda \tilde{r}} \right] \tilde{\psi}(p, q, s) = E \tilde{\psi}(p, q, s). \quad (1.185)$$

A ideia agora é fazer

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = E_a, \quad (1.186)$$

onde E_a é uma constante. Resolvendo esta Equação para λ , obtemos

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = a_0. \quad (1.187)$$

Observe que λ representa, na verdade, o raio de Bohr (a_0) o qual será definido como nossa unidade de medida de comprimento, ou seja, $a_0 = 1$. Inserindo a constante E_a em (1.185) e fatorando-a, obtemos

$$\begin{aligned} E_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{\tilde{r}} \right] \tilde{\psi}(p, q, s) &= E \tilde{\psi}(p, q, s). \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{\tilde{r}} \right] \tilde{\psi}(p, q, s) &= \frac{E}{E_a} \tilde{\psi}(p, q, s) = E_h \tilde{\psi}(p, q, s), \end{aligned} \quad (1.188)$$

onde fizemos $E_h = E/E_a$. Substituindo (1.187) em (1.186), obtemos o valor de E_a em joules, ou seja,

$$E_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}} = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = 4,359\,7744 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Vemos, em (1.188), que E_a tem dimensão de energia, a qual será definida como sendo nossa unidade de energia atômica ($E_a = 1 \text{ hartree} = 4,359\,7744 \times 10^{-18} \text{ J}$), chamada de *hartree*, em homenagem ao físico britânico Douglas Hartree. Logo, podemos escrever a Equação de Schrödinger, sem o til, simplesmente como

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E_h \psi(\mathbf{r}).$$

Neste caso, a energia é dada em Hartree a distância em Bohr.

Unidade atômica de velocidade. A unidade atômica de velocidade é definida como sendo a velocidade do elétron na primeira orbita de Bohr do átomo de hidrogênio, ou seja,

$$v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = \frac{a_0 E_h}{\hbar} = 2,187\,691\,263\,64 \times 10^6 \text{ m/s}.$$

Unidade atômica de tempo. A unidade atômica de tempo é definida como sendo o tempo que um elétron leva para percorrer a distância de 1 Bohr (a_0), que corresponde o raio da primeira orbita de Bohr do átomo de hidrogênio, com velocidade da primeira orbita de Bohr, ou seja,

$$t = \frac{a_0}{v} = \frac{\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}}{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^3}{me^4} = \frac{\hbar}{\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}} = \frac{\hbar}{E_a} = 2,418\,844 \times 10^{-17} s.$$

Tabela 3. Sistema de unidades atômicas de algumas grandezas físicas com as respectivas conversões para o sistema MKS.

Quantidade	Símbolo	Unid. atômicas	MKS
Const. De Planck	\hbar	1 u. a.	$6,626 \times 10^{-34} J.s$
Tempo	t	1 u. a.	$2,418\,844 \times 10^{-17} s$
Coordenada	a_0	1 u. a.	$0,52917720859 \text{ \AA}$
Velocidade	v_0	1 u. a.	$2,187\,691\,263\,64 \times 10^6 m/s$
		1 u. a.	

1.29 ORTOGONALIZAÇÃO DE GRAM-SCHMIDT

Em muitas situações é melhor trabalhar com funções de base que sejam ortonormais. O procedimento de Gram-Schmidt nos permite construir um conjunto de vetores ortonormais a partir de um conjunto de vetores linearmente independentes. Considere o conjunto de vetores $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots, \vec{v}_n\}$ linearmente independentes e não ortogonais. A partir deste conjunto de vetores, podemos construir um novo conjunto de vetores $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3, \dots, \vec{u}_n\}$ de tal modo que sejam ortogonais. A projeção do vetor \vec{v} na direção do vetor \vec{u} é dada por

$$proj_{\vec{u}}\vec{v} = \left(\vec{v} \cdot \frac{\vec{u}}{|\vec{u}|} \right) \frac{\vec{u}}{|\vec{u}|} = \frac{\vec{v} \cdot \vec{u}}{|\vec{u}|^2} \vec{u} = \frac{\vec{v} \cdot \vec{u}}{\vec{u} \cdot \vec{u}} \vec{u}.$$

A quantidade

$$\frac{\vec{u}}{|\vec{u}|}$$

representa o vetor unitário na direção de \vec{u} e $|\vec{u}|^2 = \vec{u} \cdot \vec{u}$. Para encontrarmos o conjunto $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3, \dots, \vec{u}_n\}$, procedemos da seguinte maneira: primeiro, vamos fazer $\vec{u}_1 = \vec{v}_1$. Em seguida, retiramos de \vec{u}_2 a sua componente na direção de \vec{u}_1 . Depois, retiramos de \vec{u}_3 as suas componentes nas direções de \vec{u}_2 e \vec{u}_1 e, assim, por diante. Ou seja,

$$\vec{u}_1 = \vec{v}_1$$

$$\vec{u}_2 = \vec{v}_2 - proj_{\vec{u}_1}\vec{v}_2 = \vec{v}_2 - \frac{\vec{v}_2 \cdot \vec{u}_1}{\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_1} \vec{u}_1$$

$$\vec{u}_3 = \vec{v}_3 - \text{proj}_{\vec{u}_1} \vec{v}_3 - \text{proj}_{\vec{u}_2} \vec{v}_3 = \vec{v}_3 - \frac{\vec{v}_3 \cdot \vec{u}_1}{\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_1} \vec{u}_1 - \frac{\vec{v}_3 \cdot \vec{u}_2}{\vec{u}_2 \cdot \vec{u}_2} \vec{u}_2$$

⋮

$$\begin{aligned} \vec{u}_n &= \vec{v}_n - \text{proj}_{\vec{u}_1} \vec{v}_n - \text{proj}_{\vec{u}_2} \vec{v}_n - \cdots - \text{proj}_{\vec{u}_{n-1}} \vec{v}_n \\ &= \vec{v}_n - \frac{\vec{v}_n \cdot \vec{u}_1}{\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_1} \vec{u}_1 - \frac{\vec{v}_n \cdot \vec{u}_2}{\vec{u}_2 \cdot \vec{u}_2} \vec{u}_2 - \cdots - \frac{\vec{v}_n \cdot \vec{u}_{n-1}}{\vec{u}_{n-1} \cdot \vec{u}_{n-1}} \vec{u}_{n-1} \\ &= \vec{v}_n - \sum_i^{n-1} \frac{\vec{v}_n \cdot \vec{u}_i}{\vec{u}_i \cdot \vec{u}_i} \vec{u}_i \end{aligned}$$

Agora, para torna o conjunto $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3, \dots, \vec{u}_n\}$ ortonormal, basta dividir cada vetor pela correspondente norma, ou seja,

$$\left\{ \frac{\vec{u}_1}{|\vec{u}_1|}, \frac{\vec{u}_2}{|\vec{u}_2|}, \frac{\vec{u}_3}{|\vec{u}_3|}, \dots, \frac{\vec{u}_n}{|\vec{u}_n|} \right\}.$$

Exercício

Encontre um conjunto de vetores ortonormais a partir do conjunto

$$\left\{ \vec{v}_1 = \begin{bmatrix} 12 \\ 6 \\ -4 \end{bmatrix}, \vec{v}_2 = \begin{bmatrix} -52 \\ 167 \\ 24 \end{bmatrix}, \vec{v}_3 = \begin{bmatrix} 4 \\ -68 \\ -41 \end{bmatrix} \right\}.$$

$$u_1 = (0.857, 0.428, -0.286);$$

$$u_2 = (-0.395, 0.903, 0.1696);$$

$$u_3 = (0.331, -0.0326, 0.943).$$

2 POSTULADOS DA MECÂNICA QUÂNTICA

Neste capítulo faremos uma breve revisão dos postulados da mecânica quântica usando a notação de Dirac.

2.1 PRIMEIRO POSTULADO

O estado de um sistema físico em um tempo t_0 é definido especificando um vetor $|\psi(t_0)\rangle$ (ket) do espaço dos estados.

Este postulado implica na superposição de estados, pois a combinação linear de vetores é também um vetor que pode representar um estado.

2.2 SEGUNDO POSTULADO

Toda propriedade física mensurável é descrita por um operador \hat{O} hermitiano que atua no espaço dos estados \mathcal{E} . O operador \hat{O} é o que chamamos de observável.

Propriedades físicas mensuráveis são as propriedades de um sistema que podem ser medidas experimentalmente. Como por exemplo, momento linear \mathbf{P} , momento angular \mathbf{L} , energia do sistema E , posição da partícula x etc. A cada uma destas propriedades podemos associar um operador autoadjunto ou hermitiano:

$$P \rightarrow \hat{P} = \hat{P}^\dagger$$

$$L \rightarrow \hat{L} = \hat{L}^\dagger$$

$$E \rightarrow \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^\dagger$$

$$x \rightarrow \hat{x} = \hat{x}^\dagger$$

Como estes operadores são autoadjuntos, é sempre possível diagonalizá-los, ou seja, colocá-lo sob a forma de uma matriz que só tem elementos na diagonal principal diferentes de zero. Os seus autovalores são reais e os seus autovetores ou autoestados são ortogonais. Além disso, os autoestados destes operadores hermitiano formam uma base do espaço que descreve o sistema físico.

2.3 TERCEIRO POSTULADO

Ao se fazer a medida de um sistema físico, o único resultado possível é um dos autovalores do operador hermitiano associado.

O que este postulado está nos dizendo é que se tivermos um operador hermitiano que descreve uma propriedade física mensurável com n autovalores, e ao fazermos uma medida experimental desta propriedade, o único resultado possível da medida será um dos n autovalores do operador. Por exemplo: suponha que desejássemos medir a energia de um sistema. Vamos supor ainda que existe E_n possíveis energias para este sistema. O operador hamiltoniano \hat{H} é o operador associado à energia. Então, ao se medir a energia do sistema, o resultado que será obtido será um dos autovalores de \hat{H} , ou seja,

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle.$$

Os autoestados $|n\rangle$ do operador \hat{H} formam uma base $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |n\rangle\}$. Isto significa que qualquer estado do sistema pode ser escrito como uma combinação linear dessa base: $|\psi\rangle = \sum c_n|n\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + \dots + c_n|n\rangle$. O operador \hat{x} que determina a posição de uma partícula ou sistema é também um operador hermitiano. Ao contrário do operador da energia que é discreto, os autovalores do operador posição são contínuos. Como este operador é hermitiano, então seus autovetores formam uma base contínua $|x\rangle$. Como essa base é contínua, então um estado qualquer pode ser representado como combinação linear dessa base. Mas, por ser contínua, esse estado é representado por uma integral ao invés de um somatório discreto, ou seja,

$$|\psi\rangle = \int c(x)|x\rangle dx.$$

Um outro exemplo de uma base contínua é a base formada pelos autovetores do operador momento: $\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$. Neste caso, um estado pode ser representado nesta base como

$$|\psi\rangle = \int c(p)|p\rangle dp.$$

Uma generalização que se pode fazer em relação as bases contínuas é a noção de ortonormalidade. Para uma base discreta ortonormal, nós usamos o delta de Kronecker:

$$\langle n|m\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

Para o caso de uma base contínua, usamos o delta de Dirac, ou seja,

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') = \begin{cases} \infty & \text{se } x = x' \\ 0 & \text{se } x \neq x'. \end{cases}$$

O infinito que aparece no delta de Dirac não é problemático, pois geralmente o delta de Dirac aparece em uma integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') dx = 1.$$

A função delta de Dirac funciona como um filtro de funções, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x') \delta(x - x') dx' = f(x).$$

O operador identidade $\mathbb{1}$ é representado na base contínua trocando o somatório pela integral.

Na base discreta $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$, por exemplo, vimos que o operador identidade é dado por

$$\mathbb{1} = |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| + |3\rangle\langle 3| = \sum_i |i\rangle\langle i|.$$

Já na base contínua do espaço das posições, o operador identidade é dado por

$$\mathbb{1} = \int |x\rangle\langle x| dx.$$

No caso da base contínua gerada pelo operador momento, teríamos

$$\mathbb{1} = \int |p\rangle\langle p| dp.$$

2.4 QUARTO POSTULADO

2.4.1 Caso discreto não degenerado

Quando uma grandeza física A é medida em um sistema cujo estado $|\psi\rangle$ seja normalizado, a probabilidade $P(a)$ de se obter o autovalor não degenerado “ a ” correspondente ao operador \hat{A} é

$$P(a) = |\langle a|\psi\rangle|^2$$

sendo $|a\rangle$ o autoestado associado ao operador \hat{A} , ou seja, $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$.

Dá para se fazer quântica com autoestado não normalizado, mas é muito mais difícil fazer as contas. Portanto, vamos trabalhar somente com autoestados normalizados. Como exemplo, suponha que tenhamos um sistema com três autoestados $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ do operador hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$. Como estes autoestados formam uma base, então qualquer estado pode ser escrito como combinação linear destes três estados:

$$|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle + \gamma|3\rangle.$$

Se o autoestado $|\psi\rangle$ estiver normalizado, então devemos ter

$$|\langle\psi|\psi\rangle|^2 = 1 \Rightarrow (\alpha^* \ \beta^* \ \gamma^*) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \alpha^* \alpha + \beta^* \beta + \gamma^* \gamma = 1.$$

Agora, se $|\psi\rangle$ não estiver normalizado, então devemos normalizá-lo. Para normalizar o estado $|\psi\rangle$, primeiro calculamos a norma e depois dividimos o autoestado pela norma. Matematicamente, fazemos $|\phi\rangle = N|\psi\rangle$, onde $|\phi\rangle$ é o autoestado normalizado e N é a constante de normalização que devemos calcular, isto é,

$$|N^*\langle\psi|N|\psi\rangle|^2 = |N|^2|\langle\psi|\psi\rangle|^2 = |N|^2(\alpha^*\alpha + \beta^*\beta + \gamma^*\gamma) = 1$$

$$|N| = \frac{1}{\sqrt{\alpha^*\alpha + \beta^*\beta + \gamma^*\gamma}} \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\alpha^*\alpha + \beta^*\beta + \gamma^*\gamma}}$$

onde $|\langle\psi|\psi\rangle| = \sqrt{\alpha^*\alpha + \beta^*\beta + \gamma^*\gamma}$ representa a norma. Portanto, o autoestado normalizado será obtido como

$$|\phi\rangle = N|\psi\rangle = \frac{|\psi\rangle}{\sqrt{\alpha^*\alpha + \beta^*\beta + \gamma^*\gamma}}.$$

De acordo com este postulado, ao aplicamos o $\hat{\mathcal{H}}$ no autoestado $|1\rangle$, as probabilidades de se obter os autovalores E_1 , E_2 e E_3 são dadas por

$$P(E_1) = |\langle 1|\psi\rangle|^2 = |\langle 1|(\alpha|1\rangle + \beta|2\rangle + \gamma|3\rangle)|^2 = |\alpha|^2 = \alpha\alpha^*.$$

$$P(E_2) = |\langle 2|\psi\rangle|^2 = |\langle 2|(\alpha|1\rangle + \beta|2\rangle + \gamma|3\rangle)|^2 = |\beta|^2 = \beta\beta^*.$$

$$P(E_3) = |\langle 3|\psi\rangle|^2 = |\langle 3|(\alpha|1\rangle + \beta|2\rangle + \gamma|3\rangle)|^2 = |\gamma|^2 = \gamma\gamma^*.$$

2.4.2 Caso discreto degenerado

Quando uma grandeza física A é medida em um sistema cujo estado $|\psi\rangle$ seja normalizado, a probabilidade $P(a)$ de se obter o autovalor degenerado “ a ” correspondente ao operador \hat{A} é

$$P(a) = \sum_n |\langle a_n|\psi\rangle|^2$$

sendo $|a_n\rangle$ os autoestados degenerados associados ao operador \hat{A} , ou seja, $\hat{A}|a_n\rangle = a|a_n\rangle$.

Por exemplo, se aplicarmos o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ aos autoestados $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$ e obtivermos

$$\hat{\mathcal{H}}|1\rangle = E_1|1\rangle$$

$$\hat{\mathcal{H}}|2\rangle = E_1|2\rangle$$

$$\hat{\mathcal{H}}|3\rangle = E_3|3\rangle$$

Vemos que os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ são degenerados, pois possuem a mesma energia E_1 . Já o estado $|3\rangle$ é não degenerado. De acordo com o postulado, a probabilidade de se obter E_1 será dada por

$$P(E_1) = |\langle 1|\psi\rangle|^2 + |\langle 2|\psi\rangle|^2 = \alpha\alpha^* + \beta\beta^*,$$

sendo $|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle + \gamma|3\rangle$. Como o estado $|3\rangle$ é não degenerado, então a probabilidade de se obter E_3 é $P(E_3) = |\langle 3|\psi\rangle|^2 = \gamma\gamma^*$

2.4.3 Caso contínuo não degenerado

Quando uma grandeza física A é medida em um sistema cujo estado $|\psi\rangle$ seja normalizado, a probabilidade $P(a)$ de se obter um resultado entre a e $a + da$ é

$$dP(a) = |\langle a|\psi\rangle|^2 da$$

sendo $|a\rangle$ o autoestado associado ao operador \hat{A} , ou seja, $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$.

No caso contínuo, a probabilidade deve ser definida em termos de intervalos. Por analogia com o conceito de densidade,

$$\rho = \frac{dm}{dV}$$

vamos chamar a quantidade $|\langle a|\psi\rangle|^2$ de *densidade de probabilidade*:

$$|\langle a|\psi\rangle|^2 = \frac{dP(a)}{da}.$$

O operador posição \hat{x} é o operador que dá a posição da partícula em um ponto da reta. Este operador é hermitiano. Logo, seus autovetores são ortogonais e formam uma base. Consequentemente, podemos escrever o estado $|\psi\rangle$ como combinação linear dos seus autovetores:

$$|\psi\rangle = \int c(x')|x'\rangle dx'. \quad (2.1)$$

Neste caso, usamos a integral e não o somatório porque a base é contínua. De acordo com o postulado, a probabilidade de encontrar a partícula entre x e $x + dx$ é

$$\begin{aligned} |\langle x|\psi\rangle|^2 &= \left| \langle x| \int c(x')|x'\rangle dx' \right|^2 = \left| \int c(x')\langle x|x'\rangle dx' \right|^2 = \left| \int c(x')\delta(x - x')dx' \right|^2 \\ &= |c(x)|^2 = c(x)c^*(x) \end{aligned}$$

ou seja, $c(x) \equiv \psi(x) = \langle x|\psi\rangle$. Inserindo $c(x)$ em (2.1), obtemos

$$|\psi\rangle = \int \psi(x)|x\rangle dx$$

que faz a conexão entre a mecânica quântica ondulatória e a notação de Dirac. Este procedimento vale para qualquer base contínua. Por exemplo: no espaço dos momentos, teríamos

$$|\psi\rangle = \int \psi(p)|p\rangle dp$$

onde $\psi(p) = \langle p|\psi\rangle$. Usando este postulado, podemos escrever

$$dP(x) = |\psi(x)|^2 dx.$$

que é exatamente a definição que estudamos nos cursos introdutórios de mecânica quântica.

2.5 QUINTO POSTULADO

Se a medição da grandeza associada ao operador \hat{A} em um sistema $|\psi\rangle$ resultar em a , o estado do sistema logo após à medição é a normalização da projeção de $|\psi\rangle$ no subespaço dos estados com autovalor a

Vamos supor que

$$\hat{H}|1\rangle = E_1|1\rangle$$

$$\hat{H}|2\rangle = E_1|2\rangle$$

$$\hat{H}|3\rangle = E_3|3\rangle.$$

Vamos supor ainda $|\psi\rangle$ seja normalizado, ou seja,

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{2}|2\rangle + \frac{1}{2}|3\rangle.$$

Quando medimos E_3 , que não é degenerado, o estado logo após a medição será proporcional ao $|3\rangle$:

$$|\psi'\rangle \propto \frac{1}{2}|3\rangle.$$

Ou seja, a gente exclui todos os outros estados e ficamos com o $|3\rangle$, o qual deverá ser normalizado. Isto é,

$$|\psi'\rangle = |3\rangle.$$

Agora, ao medirmos E_1 , que é degenerado, o estado logo após a medição será proporcional a

$$|\psi'\rangle \propto \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{2}|2\rangle.$$

Para normalizar este estado, calcula-se a norma de $|\psi'\rangle$ e dividimos o estado pela norma calculada, isto é,

$$\left| \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{2}|2\rangle \right| = \sqrt{\left\langle \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\langle 1| + \frac{1}{2}\langle 2| \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{2}|2\rangle \right) \right\rangle} = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} \right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Aqui, usamos a norma induzida pelo produto interno, ou seja, $\|\vec{u}\| = \sqrt{\langle \vec{u}, \vec{u} \rangle}$. Portanto, a projeção da função de onda nos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ é

$$|\psi'\rangle = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{2}|2\rangle \right) = \frac{2}{\sqrt{6}}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|2\rangle,$$

que representa o estado logo após a medida.

2.6 SEXTO POSTULADO

A evolução temporal de um estado $|\psi\rangle$ é governada pela equação de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle,$$

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano do sistema.

Observe que usamos derivada ordinária do lado direita da equação de Schrödinger, pois o estado $|\psi\rangle$ só depende do tempo. Na prática, sempre que formos fazer a evolução temporal do sistema é sempre bom escrever o estado em termos da base do operador $\hat{\mathcal{H}}$, ou seja,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle.$$

Do contrário, as contas ficam muito difíceis. Se o a hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}$ não depender do tempo, então os autoestados $|n\rangle$ também não depende do tempo (isso é um teorema). Portanto, a evolução temporal do estado se dá pelos coeficientes:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle.$$

Substituindo $|\psi(t)\rangle$ na equação de Schrödinger, obtemos

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \sum_n c_n(t) |n\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n c_n(t) |n\rangle \\ \sum_n c_n(t) \hat{\mathcal{H}} |n\rangle &= i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) |n\rangle \\ \sum_n c_n(t) E_n |n\rangle &= i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n(t) |n\rangle \\ \sum_n \left(c_n(t) E_n - i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) \right) |n\rangle &= 0 \end{aligned}$$

A base $\{|n\rangle\}$ derivada do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ é ortonormal e, portanto, independente. Logo, a equação acima só será nula se

$$c_n(t) E_n - i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = 0 \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t)$$

cuja solução é

$$c_n(t) = c_n(t_0) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}.$$

Exemplo: suponhamos que o estado no tempo t_0 seja

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{2}|2\rangle + \frac{1}{2}|3\rangle.$$

Para encontrar o estado $|\psi(t)\rangle$ basta multiplicar pela fase $e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$, ou seja,

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{-iE_1 t}{\hbar}} |1\rangle + \frac{1}{2} e^{\frac{-iE_2 t}{\hbar}} |2\rangle + \frac{1}{2} e^{\frac{-iE_3 t}{\hbar}} |3\rangle.$$

2.7 FASES GLOBAIS

Dado $e^{i\theta}$, θ é o que chamamos de *fase*. Como vimos nos postulados, o estado de um sistema é especificado pelo vetor $|\psi\rangle$. Em nenhum momento, fizemos interpretação física de $|\psi\rangle$. A interpretação física de $|\psi\rangle$ foi postulada como

$$P(a) = |\langle a|\psi\rangle|^2,$$

que significa a probabilidade de se obter o autovalor a ao se fazer uma medida. Como $|e^{i\theta}|^2 = e^{i\theta} e^{-i\theta} = 1$, significa que multiplicar um número complexo por $e^{i\theta}$ não altera o módulo do número complexo, ou seja, só se faz uma rotação do número no plano complexo. Portanto, podemos multiplicar o estado de um sistema quântico por $e^{i\theta}$ sem que haja alteração do estado quântico:

$$|\psi\rangle = e^{i\theta} |\psi\rangle$$

$$P(a) = |e^{i\theta} \langle a|\psi\rangle|^2 = |e^{i\theta}|^2 |\langle a|\psi\rangle|^2 = 1 |\langle a|\psi\rangle|^2 = |\langle a|\psi\rangle|^2.$$

Para que este resultado se mantenha, é necessário que o fator $e^{i\theta}$ multiplique o estado por inteiro. Por exemplo: se o nosso estado for dado por $|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle$, e se multiplicarmos só o estado $|1\rangle$ por $e^{i\theta}$, então a fase não será mais global, e o estado $|\psi\rangle = e^{i\theta}\alpha|1\rangle + \beta|2\rangle$ resultante será diferente. Ou seja, somente a fase global é que não altera o estado do sistema. Agora, seja o estado $|\psi(t)\rangle$ dado por

$$|\psi(t)\rangle = \alpha e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + \beta e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle = \underbrace{e^{-iE_1 t/\hbar}}_{\text{global}} (\alpha|1\rangle + \beta e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} |2\rangle).$$

Temos uma fase global neste estado. Dois estados são equivalentes a menos de uma fase global. Portanto, o estado $|\psi(t)\rangle = \alpha e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + \beta e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle$ é equivalente ao estado $|\psi'(t)\rangle = \alpha|1\rangle + \beta e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} |2\rangle$. Isto mostra que, similarmente ao da mecânica clássica, o importante não é o valor da energia em si, mas a diferença das energias.

2.8 PRIMEIRA QUANTIZAÇÃO

Para escrevermos a equação Schrödinger para um sistema físico, usamos *as regras da primeira quantização*. A primeira quantização consiste em substituímos as quantidades físicas clássicas observáveis pelos respectivos operadores quânticos: $E \rightarrow \hat{\mathcal{H}}$; $p \rightarrow \hat{p}$; $x \rightarrow \hat{x}$ etc. Se tivermos quantidade clássica dada por um produto, como, por exemplo, $A = px$, a primeira quantização diz que devemos substituir essas quantidades clássicas pelos respectivos operadores. Contudo, os operadores, em geral, não comutam. Ou seja, em geral $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Então, como poderíamos escrever a propriedade $A = px$ quando os operadores \hat{p} e \hat{x} não comutam? Seria $A \rightarrow \hat{p}\hat{x}$ ou $A \rightarrow \hat{x}\hat{p}$? A primeira quantização diz que, nesse caso, devemos fazer a média de todas as possibilidades possíveis, ou seja,

$$A \rightarrow \frac{\hat{p}\hat{x} + \hat{x}\hat{p}}{2}.$$

Se fosse, por exemplo, uma quantidade clássica dada por $C = qps$, a primeira quantização diz que o operador quântico correspondente seria

$$C \rightarrow \frac{\hat{q}\hat{p}\hat{s} + \hat{q}\hat{s}\hat{p} + \hat{p}\hat{q}\hat{s} + \hat{p}\hat{s}\hat{q} + \hat{s}\hat{q}\hat{p} + \hat{s}\hat{p}\hat{q}}{6}.$$

2.8.1 Colchete de Poisson

Sejam duas funções $f = f(q_i, p_i, t)$ e $g = g(q_i, p_i, t)$, onde q_i e p_i representam as posições e os momentos em coordenadas generalizadas, respectivamente, e t o tempo. Definimos, na mecânica clássica, o *colchete de Poisson* de f e g como sendo

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right)$$

A derivada de f em relação ao tempo pode ser escrita como

$$\dot{f} = \frac{df}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) + \frac{\partial f}{\partial t}$$

Lembre-se que q_i e p_i são funções do tempo. Usando as relações

$$\dot{q}_i = \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad \text{e} \quad \dot{p}_i = \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

obtemos

$$\dot{f} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} = \{f, \mathcal{H}\} + \frac{\partial f}{\partial t}$$

No caso em que f não dependa explicitamente de t , teremos

$$\dot{f} = \{f, \mathcal{H}\}.$$

Se $\{f, \mathcal{H}\} = 0$, então $\dot{f} = 0$. Isto significa que f não muda com o tempo, ou seja, $f = f(q_i, p_i)$ é uma quantidade conservativa ou *constante de movimento*. O colchete de Poisson para as coordenadas generalizadas e momentos generalizados pode ser escrito como

$$\{q_k, p_l\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial q_k}{\partial q_i} \frac{\partial p_l}{\partial p_i} - \underbrace{\frac{\partial q_k}{\partial p_i} \frac{\partial p_l}{\partial q_i}}_{=0} \right) = \sum_{i=1}^n \delta_{ki} \delta_{li} = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{se } k = l \\ 0 & \text{se } k \neq l \end{cases}$$

A quantidade $\partial q_k / \partial p_i = 0$, pois as coordenadas são independentes. Outra quantidade importante é

$$\{f, q_k\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \underbrace{\frac{\partial q_i}{\partial p_i}}_{=0} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial q_k}{\partial q_i} \right) = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\partial f}{\partial p_i} \delta_{ki} \right) = -\frac{\partial f}{\partial p_k}$$

Relação similar obtemos para

$$\{f, p_k\} = \frac{\partial f}{\partial q_k}.$$

2.8.2 Propriedades dos colchetes de Poisson

1. $\{f, g\} = -\{g, f\} \rightarrow$ Assimetria
2. $\{af + ch, g\} = a\{f, g\} + c\{h, g\}$ (a e c constantes) \rightarrow Linearidade
3. $\{fh, g\} = f\{h, g\} + h\{f, g\}$
4. $\frac{\partial}{\partial t} \{f, g\} = \left\{ \frac{\partial f}{\partial t}, g \right\} + \left\{ f, \frac{\partial g}{\partial t} \right\}$
5. $\{\{f, g\}, h\} + \{\{h, g\}, f\} + \{\{h, f\}, g\} = 0$ (permutação cíclica) ou permutação de Jacobi

2.8.3 Teorema de Poisson

Se $\dot{f} = 0$, $\dot{g} = 0$ e $h = \{f, g\}$, então $\dot{h} = 0$.

Vemos, portanto, que *colchete de Poisson* tem propriedades muito similares às propriedades dos comutadores. Então, a primeira quantização diz que no processo de quantização do sistema, devemos fazer a seguinte substituição:

$$\underbrace{\{ \quad \}}_{\text{poisson}} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} \underbrace{[\quad]}_{\text{comutador}}$$

Exemplos:

1. $\{x, p_x\} = 1 \Rightarrow [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$
2. $\{y, p_y\} = 1 \Rightarrow [\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar$
3. $\{z, p_z\} = 1 \Rightarrow [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$
4. $\{x, y\} = \{x, z\} = \{y, z\} = 0 \Rightarrow [\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{x}, \hat{z}] = [\hat{y}, \hat{z}] = 0$
5. $\{p_x, p_y\} = \{p_x, p_z\} = \{p_y, p_z\} = 0 \Rightarrow [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_x, \hat{p}_z] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = 0$

2.9 VALORES MÉDIOS

Seja o operador hermitiano \hat{A} associado a alguma propriedade física mensurável. Por simplicidade, vamos supor que este operador só possui dois autoestados, digamos, $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Como estes estados formam uma base, porque o operador é hermitiano, então podemos escrever o estado do sistema como uma combinação linear destes dois autoestados, ou seja,

$$|\psi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle.$$

Temos ainda que $\hat{A}|1\rangle = a_1|1\rangle$ e $\hat{A}|2\rangle = a_2|2\rangle$. De acordo com o quarto postulado, a probabilidade de se obter o autovalor a_1 é $P(a_1) = \alpha\alpha^*$ e a probabilidade de se obter o autovalor a_2 é $P(a_2) = \beta\beta^*$, sendo $|\psi\rangle$ um estado normalizado. Agora, podemos perguntar: qual o valor médio do operador \hat{A} ? Ou seja, ao se fazer muitas medidas, qual será o valor médio obtido? Denotaremos o valor médio de \hat{A} por $\langle\hat{A}\rangle$. Definiremos o valor médio dos resultados das medidas de \hat{A} como

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle.$$

Esta definição de valor médio do operador \hat{A} é coerente com a definição estatística de valor médio que conhecemos, ou seja,

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}\rangle &= \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\langle 1|\alpha^* + \langle 2|\beta^*|\hat{A}|\alpha|1\rangle + \beta|2\rangle\rangle = \langle\langle 1|\alpha^* + \langle 2|\beta^*|\alpha a_1|1\rangle + \beta a_2|2\rangle\rangle \\ &= \alpha\alpha^*a_1 + \beta\beta^*a_2 = P(a_1)a_1 + P(a_2)a_2\end{aligned}$$

Como exemplo, vamos supor que a probabilidade de se obter a_1 seja $1/2$ e a probabilidade de se obter a_2 seja $1/2$. Neste caso, o valor médio de \hat{A} é

$$\langle\hat{A}\rangle = \frac{a_1 + a_2}{2}.$$

É claro que as probabilidades não precisam ser iguais. A probabilidade de se obter o autovalor a_1 poderia, por exemplo, ser muito maior que a probabilidade de se obter o valor a_2 . Neste caso, o valor médio tenderia a estar mais próximo do valor de a_1 .

2.10 TEOREMA DE EHRENFEST

O estado $|\psi\rangle$ muda com o tempo. Portanto, o valor médio $\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$ deve mudar com o tempo também, isto é,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \left(\frac{d}{dt}\langle\psi|\right)|\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{d\hat{A}}{dt}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{A}\left(\frac{d}{dt}|\psi\rangle\right). \quad (2.2)$$

Usando a equação de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle \quad \text{e} \quad \langle\psi|\hat{\mathcal{H}} = -i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi|$$

em (2.2), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle &= -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{\mathcal{H}}|\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{d\hat{A}}{dt}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{A}|\frac{1}{i\hbar}\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle &= \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{A}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{d\hat{A}}{dt}|\psi\rangle \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle &= \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\hat{A}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{d\hat{A}}{dt}|\psi\rangle \\ \boxed{\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle} &= \boxed{\frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}]\rangle} + \boxed{\left\langle\frac{d\hat{A}}{dt}\right\rangle} \end{aligned} \quad (2.3)$$

A Equação (2.3) é o teorema de *Ehrenfest* e nos permite fazer uma conexão com a mecânica clássica. Como exemplo ilustrativo, vamos aplicar o teorema de Ehrenfest no oscilador harmônico quântico. Para o oscilador harmônico, a hamiltoniana, usando a primeira quantização, pode ser escrita como

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2.$$

Usando o teorema de Ehrenfest para obter a evolução temporal do valor médio do operador \hat{p}_x , temos

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}_x\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{p}_x, \hat{\mathcal{H}}]\rangle + \underbrace{\left\langle\frac{d\hat{p}_x}{dt}\right\rangle}_{=0} \quad (2.4)$$

O último termo do lado direito de (2.4) é nulo, porque o operador \hat{p}_x não depende explicitamente do tempo. Quem depende do tempo é o estado $|\psi\rangle$. Logo,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\hat{p}_x\rangle &= \frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{p}_x, \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2\right]\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\underbrace{\left\langle\left[\hat{p}_x, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}\right]\right\rangle}_{=0} + \frac{1}{i\hbar}\left\langle\left[\hat{p}_x, \frac{1}{2}k\hat{x}^2\right]\right\rangle = \frac{k}{2i\hbar}\langle[\hat{p}_x, \hat{x}^2]\rangle \\ &= \frac{k}{2i\hbar}\langle\hat{x}[\hat{p}_x, \hat{x}] + [\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{x}\rangle = \frac{k}{2i\hbar}\langle-i\hbar\hat{x} - i\hbar\hat{x}\rangle = -k\langle\hat{x}\rangle. \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}_x\rangle = -k\langle\hat{x}\rangle \quad (2.5)$$

Observe que na mecânica clássica, temos

$$\frac{dp_x}{dt} = F = -kx$$

O que o teorema de Ehrenfest está nos dizendo é que, em algumas situações, as grandezas físicas clássica são obtidas tomando o valor médio dos operadores quânticos correspondentes, ou seja, $\langle\hat{p}_x\rangle \rightarrow p_x$; $\langle\hat{x}\rangle \rightarrow x$ etc. Apesar da mecânica quântica ser probabilística, os valores médios dos operadores comportam-se exatamente como as quantidades clássicas.

2.11 FORMALISMO NOS ESPAÇOS DAS POSIÇÕES E MOMENTOS

O que queremos fazer aqui é estabelecer uma correspondência entre o estado $|\psi\rangle$ com a função de onda $\psi(x)$, geralmente estudada nos cursos introdutórios de mecânica quântica. O operador posição \hat{x} é hermitiano e os seus autoestados formam uma base contínua: $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$. Portanto, um estado $|\psi\rangle$ pode ser expresso como combinação linear dos seus autoestados, ou seja,

$$|\psi\rangle = \int \psi(x')|x'\rangle dx',$$

onde $\psi(x')$ representa os coeficientes dessa combinação linear contínua. Multiplicando à esquerda pelo autoestado $\langle x|$, obtemos

$$\langle x|\psi\rangle = \langle x|\int \psi(x')|x'\rangle dx' = \int \psi(x')\langle x|x'\rangle dx' = \int \psi(x')\delta(x-x')dx' = \psi(x) \quad (2.6)$$

Portanto, a correspondência entre a função de onda e a quântica matricial é $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$, ou seja, $\psi(x)$ representa a projeção do estado $|\psi\rangle$ na coordenada x . Já vimos que quando o operador \hat{x} atua no estado $|x\rangle$, obtemos o autovalor x , ou seja, $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$. Agora, o que queremos saber é quando o operador \hat{x} atuar na função de onda $\psi(x)$, qual será o resultado? O resultado obtido será

$$\begin{aligned} \hat{x}\psi(x) &\equiv \langle x|\hat{x}|\psi\rangle = \langle x|\hat{x}\int \psi(x')|x'\rangle dx' = \int \psi(x')\langle x|\hat{x}|x'\rangle dx' = \int \psi(x')\langle x|x'|x'\rangle dx' \\ &= \int \psi(x')\langle x|x'|x'\rangle dx' = \int x'\psi(x')\langle x|x'\rangle dx' = \int x'\psi(x')\delta(x-x')dx' \\ &= x\psi(x). \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x).$$

Determinar o efeito do operador posição \hat{x} na função de onda $\psi(x)$ foi relativamente fácil, pois lidamos com o operador posição atuando na função de onda que é função da posição. No caso do operador momento atuando na função de onda escrita em termos da posição é um pouco mais trabalhoso. Para que o processo fique mais didático, vamos trabalhar em uma dimensão. Antes de determinarmos o efeito do operador \hat{p}_x na função de onda $\psi(x)$, precisamos do resultado do produto interno $\langle p_x | x \rangle$. Desenvolvendo este produto interno, temos

$$\langle p_x | p'_x \rangle = \delta(p_x - p'_x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{\frac{-i(p_x - p'_x)x}{\hbar}} dx \quad (2.7)$$

Em (2.7), estamos escrevendo, do lado direito, a função delta de Dirac em termos da integral de Fourier unidimensional. Usando o operador identidade

$$\mathbb{1} = \int |x\rangle \langle x| dx$$

do lado esquerdo de (2.7), obtemos

$$\begin{aligned} \langle p_x | \mathbb{1} | p'_x \rangle &= \langle p_x | \int |x\rangle \langle x| dx | p'_x \rangle = \int \langle p_x | x \rangle \langle x | p'_x \rangle dx = \frac{1}{2\pi} \int e^{\frac{-i(p_x - p'_x)x}{\hbar}} dx \\ &= \int \frac{1}{2\pi} e^{\frac{-ip_x x}{\hbar}} e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}} dx \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\int \langle p_x | x \rangle \langle x | p'_x \rangle dx = \int \frac{1}{2\pi} e^{\frac{-ip_x x}{\hbar}} e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}} dx$$

Comparando os integrandos, vemos que

$$\boxed{\langle p_x | x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-ip_x x}{\hbar}}} \quad \text{e} \quad \boxed{\langle x | p'_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}}} \quad (2.8)$$

Observe em (2.8), que $\langle p_x | x \rangle$ é o complexo conjugado de $\langle x | p'_x \rangle$. Como vimos, os autoestados do operador \hat{p}_x formam uma base contínua. Logo, podemos escrever

$$|\psi\rangle = \int \psi(p) |p\rangle dp.$$

O que queremos saber é o efeito do operador \hat{p}_x na função de onda $\psi(x)$. Usando o resultado (2.8), podemos escrever

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \psi(x) &\equiv \langle x | \hat{p}_x | \psi \rangle = \langle x | \hat{p}_x | \int \psi(p) |p\rangle dp \rangle = \int \psi(p) \langle x | \hat{p}_x | p \rangle dp \\ &= \int \psi(p) \langle x | p_x | p \rangle dp = \int \psi(p) p_x \langle x | p \rangle dp \end{aligned} \quad (2.9)$$

Usando (2.8) em (2.9), obtemos

$$\begin{aligned}
\hat{p}_x \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(p) p_x e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(p) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} dp \\
&= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(p) e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} dp \right).
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Observe que

$$\psi(p_x) = \langle p_x | \psi \rangle \quad \text{e} \quad \langle x | p_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{ip_x x}{\hbar}}$$

Usando estes resultados em (2.10), obtemos

$$\begin{aligned}
\hat{p}_x \psi(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\int \psi(p_x) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} dp_x \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\int \langle x | p_x \rangle \langle p_x | \psi \rangle dp_x \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \underbrace{\left(\int |p_x\rangle \langle p_x| dp_x \right)}_{=1} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle x | 1 | \psi \rangle \\
&= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle x | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x),
\end{aligned} \tag{2.11}$$

ou seja,

$$\hat{p}_x \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x). \tag{2.12}$$

Portanto, o operador momento \hat{p}_x no espaço das posições é

$$\hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

De (2.10), vemos que a função de onda no espaço das posições pode ser escrita como

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(p_x) e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} dp_x \tag{2.13}$$

que é a integral de Fourier. A função de onda no espaço dos momentos pode ser obtida fazendo a transformada inversa de (2.13):

$$\psi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \psi(x) e^{\frac{-ip_x x}{\hbar}} dx \tag{2.14}$$

Podemos obter a equação de Schrödinger no espaço das posições a partir da equação de Schrödinger dada no postulado 6:

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle \quad (2.15)$$

Em (2.15), usamos a notação d/dt do lado direito, pois o estado $|\psi\rangle$ só depende do tempo. Multiplicando (2.15) à esquerda por $\langle x|$, obtemos

$$\langle x|\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = \langle x|i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle, \quad (2.16)$$

substituindo o $\hat{\mathcal{H}}$, obtemos

$$\langle x|\frac{\hat{p}_x^2}{2m}|\psi\rangle + \langle x|\hat{V}(x)|\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \langle x|\psi\rangle$$

$$\frac{\hat{p}_x^2}{2m} \psi(x, t) + \hat{V}(x)\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + \hat{V}(x)\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$$

(2.17)

Observe que o estado $|\psi\rangle$ só depende do tempo, por isso podemos fazer

$$\langle x|i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \langle x|\psi\rangle.$$

Mas, a quantidade $\langle x|\psi\rangle$ depende tanto do tempo quanto da posição, ou seja, $\langle x|\psi\rangle = \psi(x, t)$.

Daí a derivada parcial do lado direito de (2.17). Em (2.17), usamos também a relação

$$\hat{p}_x^2 \psi(x) = \hat{p}_x^2 \langle x|\psi\rangle = \langle x|\hat{p}_x^2|\psi\rangle.$$

3 DINÂMICA MOLECULAR

3.1 INTRODUÇÃO À DINÂMICA MOLECULAR

A evolução temporal de sistemas atômicos e moleculares pode ser descrita usando a Equação de Schrödinger dependente do tempo. Esta equação, na sua versão não relativística, pode ser escrita como

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (3.1)$$

onde t representa o tempo; \mathbf{r} e \mathbf{R} representam os conjuntos das coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente; $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ representa a função de onda do sistema e $\hat{\mathcal{H}}$ representa o operador hamiltoniano dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{n,n} + \hat{H}_{so}, \quad (3.2)$$

onde \hat{T}_e e \hat{T}_n referem-se aos operadores das energias cinéticas eletrônicas e nucleares, respectivamente. $\hat{V}_{e,e}$, $\hat{V}_{e,n}$ e $\hat{V}_{n,n}$ representam os operadores das energias potenciais de interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente. O operador \hat{H}_{so} representa a energia de acoplamento spin-órbita do elétron, o qual não será considerado aqui.

Usando a primeira quantização, podemos escrever a Equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema molecular de n elétrons e M núcleos do seguinte modo: primeiro escrevemos a equação clássica da energia. Depois substituímos as quantidades clássicas pelos respectivos operadores quânticos, ou seja,

$$\begin{aligned} p &\rightarrow -i\hbar\nabla \\ p^2 &\rightarrow -\hbar^2\nabla^2 \\ E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde p representa o momento da partícula e $\hbar = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck. Como exemplo de aplicação dessas regras, seja um sistema formado por n elétrons e M núcleos. De acordo com Hamilton, a equação clássica da energia desse sistema é dada por

$$\begin{aligned}
E = & \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{\alpha=1}^M \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^n \sum_{\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \\
& + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Os dois primeiros termos do lado direito referem-se às energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Os três últimos termos do lado direito referem-se às energias potenciais de interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente. Aqui, estamos usando o alfabeto grego para indexar os núcleos. Z_α e Z_β representam os números atômicos dos núcleos α e β , respectivamente. Agora, usando as relações (3.3) em (3.4), ou seja, substituindo as quantidades clássicas pelos respectivos operadores quânticos, obtemos

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
& - \sum_i^n \sum_{\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Multiplicando (3.5) em ambos os lados pela função de onda do sistema, obtemos

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = & \left[- \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right. \\
& \left. - \sum_i^n \sum_{\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t).
\end{aligned} \tag{3.6}$$

A Equação (3.6) é a equação que descreve a evolução temporal de um sistema formado por n elétrons e M núcleos. Se pudéssemos resolver essa equação, teríamos uma dinâmica molecular quântica não relativística. Observe que os operadores das energias potenciais em (3.6) não dependem explicitamente do tempo. Isto significa que podemos separar as variáveis espaciais da variável temporal, ou seja, podemos escrever a função de onda do sistema como

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{n=0} c_n \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{-iE_n t/\hbar}, \tag{3.7}$$

onde E_n corresponde à energia do estado ψ_n , os quais são obtidos resolvendo a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^n \sum_\alpha^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right] \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3.8)$$

A Equação (3.8) é uma equação de autovalor que é bem mais fácil de ser resolvida do que a Equação (3.6). Se o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ pudesse ser escrito como uma soma do hamiltoniano eletrônico e nuclear ($\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{eletrônico}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{nuclear}}$), então poderíamos escrever a função de onda do sistema como um produto da função de onda eletrônica e nuclear, isto é,

$$\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi_n(\mathbf{r}) \chi_n(\mathbf{R}) \quad (3.9)$$

Esta seria uma simplificação enorme, pois poderíamos resolver, separadamente, a parte eletrônica e a parte nuclear. Infelizmente, o termo de interação elétron-núcleo

$$\sum_i^n \sum_\alpha^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}$$

não nos permite escrever o operador hamiltoniano como uma soma de dois operadores: um que dependa somente das coordenadas eletrônicas e outro que dependa somente das coordenadas nucleares, ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{eletrônico}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{nuclear}}.$$

Como consequência, não podemos escrever a função de onda espacial como um produto $\varphi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R})$. Precisamos, portanto, fazer aproximações para encontrar as soluções da equação de Schrödinger para sistemas de muitas partículas. A primeira e mais importante destas aproximações é o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos que será descrito nas próximas secções.

Exercícios

1. Escreva a Equação de Schrödinger dependente do tempo e não relativística para o átomo de hidrogênio.
2. Escreva a Equação de Schrödinger independente do tempo para a molécula de benzeno.

3.2 DINÂMICA MOLECULAR DIABÁTICA

Considere, novamente, a Equação de Schrödinger dependente do tempo e não relativística:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (3.10)$$

Com o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ dado por

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_i^n \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Em 1951, Born e Huang sugeriram um *ansatz* para desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares. O *ansatz* proposto por Born e Huang consiste em supor que a função de onda dependente do tempo possa ser escrita como

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_k^\infty \varphi_k(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) \chi_k(\mathbf{R}, t) = \sum_k^\infty \varphi_k(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{R}, t). \quad (3.12)$$

As funções $\varphi_k(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ representam as funções de onda eletrônicas que dependem das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} e parametricamente das coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$. Por uma questão de clareza, vamos denotar $\varphi_k(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ simplesmente por $\varphi_k(\mathbf{r})$. Mas, é muito importante termos em mente que existe uma dependência paramétrica de φ_k em relação às coordenadas nucleares. As funções $\chi_k(\mathbf{R}, t)$ representam as funções de onda nucleares que dependem das coordenadas nucleares e do tempo. As funções $\chi_k(\mathbf{R}, t)$ podem ser vistas como sendo os coeficientes da expansão da função de onda total $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ em termos das funções de onda eletrônicas, as quais são soluções da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo. Esta expansão é possível porque as soluções da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo são linearmente independentes e ortogonais. Portanto, o conjunto $\{\varphi_k\}$ formam uma base no espaço de Hilbert e, consequentemente, qualquer outra função do espaço de Hilbert pode ser expandida como combinação linear das funções de base.

Substituindo (3.12) em (3.10) e multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado $\varphi_k^*(\mathbf{r})$ e integrando em relação às coordenadas eletrônicas, obtemos

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \sum_{k'}^\infty \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k'}^\infty \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \\ [\hat{T}_n + \hat{\mathcal{H}}_{el}] \sum_{k'}^\infty \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k'}^\infty \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}) \left| \hat{T}_n \right| \sum_{k'} \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right\rangle + \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}) \left| \hat{\mathcal{H}}_{el} \right| \sum_{k'} \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right\rangle \\
&= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k'} \underbrace{\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle}_{\delta_{kk'}} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \\
& \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}) \left| \hat{T}_n \right| \sum_{k'} \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right\rangle + \underbrace{\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle}_{E_k} \chi_k(\mathbf{R}, t) \\
&+ \sum_{k \neq k'} \underbrace{\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle}_{=0} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}, t)}{\partial t}.
\end{aligned} \tag{3.13}$$

No desenvolvimento acima, a integral $\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle$ representa a energia eletrônica da Equação de Schrödinger independente do tempo do sistema para o estado $\varphi_k(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$, a qual chamaremos de $E_k(\mathbf{R})$, ou seja,

$$E_k(\mathbf{R}) = \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_k(\mathbf{r}) \rangle.$$

A notação $E_k(\mathbf{R})$ enfatiza o fato de que a energia $E_k(\mathbf{R})$ depende parametricamente das posições nucleares \mathbf{R} . Além disso, se as funções eletrônicas forem reais, então os termos

$$\sum_{k \neq k'} \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \chi_{k'}(\mathbf{R}, t)$$

serão nulos, pois estes termos representam a entrada de um determinante que contém somente os termos fora da diagonal principal. De fato,

$$\begin{aligned}
\sum_{k \neq k'} \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) &= \sum_{k \neq k'} \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | E_{k'} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \\
&= \sum_{k \neq k'} E_{k'} \underbrace{\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle}_{=0} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) = 0.
\end{aligned}$$

Aqui, usamos o fato de que

$$\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{se } k = k' \\ 0 & \text{se } k \neq k' \end{cases}$$

ou seja, as funções φ_k são ortogonais. Usando este resultado, a Equação (3.12) pode ser escrita como

$$\left\langle \varphi_k(\mathbf{r}) \left| \hat{T}_n \right| \sum_{k'} \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right\rangle + E_k \chi_k(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}, t)}{\partial t}. \quad (3.14)$$

Agora, vamos expandir o primeiro termo de (3.14). Por uma questão de simplicidade, nesta expansão, vamos fazer $\varphi_k(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) \equiv \varphi_k$ e $\chi_k(\mathbf{R}, t) \equiv \chi_k$. Lembre-se que o operador da energia cinética nuclear é dado por

$$\hat{T}_n = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2.$$

Logo,

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}) \left| \hat{T}_n \right| \sum_{k'} \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right\rangle &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \chi_{k'} \rangle \\ &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | (\nabla_{\alpha} \varphi_{k'}) \chi_{k'} + \varphi_{k'} (\nabla_{\alpha} \chi_{k'}) \rangle \\ &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} (\langle \varphi_k | (\nabla_{\alpha}^2 \varphi_{k'}) \chi_{k'} + \nabla_{\alpha} \varphi_{k'} \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \nabla_{\alpha} \varphi_{k'} \nabla_{\alpha} \chi_{k'} \\ &\quad + \varphi_{k'} \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \rangle) \\ &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} (\langle \varphi_k | (\nabla_{\alpha}^2 \varphi_{k'}) \chi_{k'} + 2 \nabla_{\alpha} \varphi_{k'} \nabla_{\alpha} \chi_{k'} + \varphi_{k'} \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'} \rangle) \\ &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_{k'} (\langle \varphi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'} \rangle \chi_{k'} + 2 \langle \varphi_k | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'} \\ &\quad + \langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle \nabla_{\alpha}^2 \chi_{k'}). \end{aligned}$$

A integração é sobre as coordenadas eletrônicas e as funções $\varphi_k(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ são ortonormais, ou seja,

$$\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{se } k' = k \\ 0 & \text{se } k' \neq k \end{cases}$$

Consequentemente, devemos ter

$$\begin{aligned}
& \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}) \left| \hat{T}_n \right| \sum_{k'} \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right\rangle \\
&= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left\{ \sum_{k'} [\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right. \\
&\quad \left. + 2 \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t)] + \nabla_{\alpha}^2 \chi_k(\mathbf{R}, t) \right\}. \tag{3.15}
\end{aligned}$$

Substituindo (3.15) em (3.14), devemos ter

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left\{ \sum_{k'} [\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) + 2 \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t)] \right. \\
&\quad \left. + \nabla_{\alpha}^2 \chi_k(\mathbf{R}, t) \right\} + E_k \chi_k(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}, t)}{\partial t}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k \right] \chi_k(\mathbf{R}, t) \\
& - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left\{ \sum_{k'} (\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right. \\
&\quad \left. + 2 \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \nabla_{\alpha} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \right\} = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}, t)}{\partial t}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k \right] \chi_k(\mathbf{R}, t) \\
& - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left\{ \sum_{k'} (\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle + 2 \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \nabla_{\alpha}) \right\} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) \\
& = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}, t)}{\partial t}.
\end{aligned}$$

Definindo

$$A_{kk'} \equiv - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle + 2 \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle \nabla_{\alpha}] \tag{3.16}$$

vemos que

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k \right] \chi_k(\mathbf{R}, t) + \sum_{k'} A_{kk'} \chi_{k'}(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}, t)}{\partial t}. \tag{3.17}$$

O operador $A_{kk'}$ é o *operador diabático acoplado exato*. É importante termos em mente que as integrais que aparece em (3.16) são sobre as coordenadas eletrônicas. Considere novamente o operador $A_{kk'}$. Este operador pode ser reescrito como

$$A_{kk'} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\mathbf{r}) | -i\hbar \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}) \rangle (-i\hbar \nabla_{\alpha}).$$

Observa-se que o primeiro termo deste operador representa os elementos da matriz do operador da energia cinética nuclear. O segundo termo do operador depende do momento dos núcleos através de $-i\hbar \nabla_{\alpha}$ (momento nuclear).

3.3 TEOREMA ADIABÁTICO

Antes de continuarmos, vamos falar um pouco do *teorema adiabático*. *Um processo adiabático é definido como sendo um processo que ocorre sem que haja mudança do estado quântico*. Se o sistema começa em um estado no início do processo ele irá terminar no mesmo estado quântico, ou seja, não há mudança de estado durante a transformação do sistema. É necessário que a mudança ocorra de modo bastante gradual. Na verdade, um processo adiabático requer um tempo infinito para que ocorra. Obviamente, a densidade de probabilidade inicial será diferente da densidade de probabilidade final, isto é,

$$|\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)|^2 \neq |\Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)|^2,$$

onde $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ e $\Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ representam o estado quântico inicial e o estado quântico final, respectivamente. Já o *processo diabático é definido como sendo aquele que ocorre rapidamente de tal modo que o estado quântico final é uma combinação linear de vários estados*. Neste caso, a densidade de probabilidade final é aproximadamente igual à densidade de probabilidade inicial, ou seja,

$$|\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)|^2 \cong |\Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)|^2.$$

Em 1928, *Max Born* e *Vladimir Fock* demonstraram o chamado *teorema adiabático*. Este teorema afirma que *um sistema físico se mantém em seu estado quântico durante uma transformação se a perturbação aplicada ao sistema for suficientemente lenta e se existir um gap entre o seu autovalor e o resto do espectro do respectivo hamiltoniano*. A condição do gap é necessária para garantir que o espectro do seu hamiltoniano seja discreto e não degenerado.

Neste caso, podemos ordenar os autoestados e correlacionar o autoestado inicial com o final sem margem à dúvida.

Na prova deste teorema, primeiro observamos que se o operador da energia potencial \hat{V} for independente do tempo, então o hamiltoniano também será independente do tempo, ou seja,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.18)$$

Como visto anteriormente, podemos separar as variáveis espaciais e temporais usando o método da separação de variáveis para solução de equações diferenciais parciais. A solução geral de (3.18) será dada por

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Para um estado particular, digamos o n -ésimo estado, temos

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Isto significa que se o sistema começa no autoestado n -ésimo, ele continuará no autoestado n -ésimo, isto é, o estado final é um estado puro.

Em um *processo adiabático*, o hamiltoniano é dependente do tempo. Neste caso, os autovalores e os autoestados também dependem do tempo, ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \psi_n(t) = E_n(t) \psi_n(t). \quad (3.19)$$

Sem perda de generalidade, vamos impor a condição de que para cada instante t as funções ψ_n sejam ortonormais, isto é,

$$\langle \psi_n(t) | \psi_m(t) \rangle = \delta_{mn}.$$

A dependência espacial de ψ_n é assumida implicitamente, pois nosso interesse maior é com a dependência temporal. Portanto, vamos denotar $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ simplesmente por $\psi_n(t)$. Agora, considere a equação

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \psi_n(t) = i\hbar \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t}. \quad (3.20)$$

Usando (3.19), podemos reescrevê-la como

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t} = E_n(t) \psi_n(t). \quad (3.21)$$

Esta equação pode ser resolvida para um estado n particular usando o método da separação de variáveis, ou seja,

$$\frac{1}{\psi_n(t)} \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_n(t)$$

$$\int_{\psi_n(0)}^{\psi_n(t)} \frac{1}{\psi_n(t)} \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t} dt = \int_0^t -\frac{i}{\hbar} E_n(t') dt'$$

$$\psi_n(t) = \psi_n(0) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \right]. \quad (3.22)$$

Usando o princípio da superposição de estados, a solução geral da Equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser expressa como

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(t) e^{i\theta_n(t)}, \quad (3.23)$$

onde

$$\theta_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'. \quad (3.24)$$

A fase $\theta_n(t)$ é chamado de *fator de fase dinâmico*. Um estado particular $\Psi_n(t)$ de (3.23) é dado por

$$\Psi_n(t) = c_n(t) \varphi_n(t) e^{i\theta_n(t)}, \quad (3.25)$$

Substituindo (3.23) em (3.20), obtemos

$$i\hbar \sum_n (\dot{c}_n \psi_n + c_n \dot{\psi}_n + i c_n \psi_n \dot{\theta}_n) e^{i\theta_n} = \sum_n c_n \hat{\mathcal{H}} \psi_n e^{i\theta_n}. \quad (3.26)$$

Usando (3.19) e (3.24) em (3.26), vemos que o terceiro termo do lado esquerdo de (3.26) se cancela com o termo do lado direito, ou seja,

$$\sum_n \dot{c}_n \psi_n e^{i\theta_n} = - \sum_n c_n \dot{\psi}_n e^{i\theta_n}.$$

Agora, multiplicando essa equação à esquerda por $\langle \psi_m |$ e usando o fato de que estamos trabalhando com autofunções ortonormais, obtemos

$$\dot{c}_m(t) = - \sum_n c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)}. \quad (3.27)$$

A Equação (3.27) pode ser reescrita como

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle e^{i(\theta_n - \theta_m)}. \quad (3.28)$$

Diferenciando (3.19) em relação ao tempo e multiplicando à esquerda por $\langle \psi_m |$, na condição de que $m \neq n$, obtemos

$$\langle \psi_m | \dot{\psi}_n \rangle = \frac{\langle \psi_m | \hat{\mathcal{H}} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m}. \quad (3.29)$$

Substituindo (3.29) em (3.28), obtemos

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle - \sum_{n \neq m} c_n \frac{\langle \psi_m | \dot{\mathcal{H}} | \psi_n \rangle}{E_n - E_m} e^{i(\theta_n - \theta_m)}. \quad (3.30)$$

Esta é uma expressão exata para a variação dos coeficientes c_m com o tempo. Na aproximação adiabática, a qual diz que a derivada temporal do hamiltoniano, isto é, $\dot{\mathcal{H}}$, é extremamente pequena para um tempo bastante grande. Desse modo, o ultimo termo de (3.30) pode ser desprezado o que nos fornece,

$$\dot{c}_m(t) = -c_m \langle \psi_m | \dot{\psi}_m \rangle.$$

Resolvendo esta Equação, obtemos

$$c_m(t) = c_m(0) \exp \left[- \int_0^t \langle \psi_m(t') | \dot{\psi}_m(t') \rangle dt' \right] = c_m(0) e^{i\gamma_m(t)}, \quad (3.31)$$

onde definimos

$$\gamma_m(t) \equiv i \int_0^t \langle \psi_m(t') | \dot{\psi}_m(t') \rangle dt'.$$

$\gamma_m(t)$ é chamada de *fase geométrica*, a qual é um número real, pois $\langle \psi_m(t') | \dot{\psi}_m(t') \rangle$ é um número imaginário puro. Para ver isso, basta diferenciar a condição de normalização $\langle \psi_m(t) | \psi_m(t) \rangle = 1$, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle \dot{\psi}_m(t) | \psi_m(t) \rangle + \langle \psi_m(t) | \dot{\psi}_m(t) \rangle &= 0 \\ \langle \psi_m(t) | \dot{\psi}_m(t) \rangle^* &= -\langle \psi_m(t) | \dot{\psi}_m(t) \rangle. \end{aligned}$$

Se um número complexo z é igual a menos o seu complexo conjugado, então z só tem a parte imaginária, isto é, z é um número imaginário puro. Substituindo (3.31) em (3.25), obtemos

$$\Psi_n(t) = \psi_n(t) e^{i\theta_n(t)} e^{i\gamma_n(t)} = \psi_n(t) e^{i[\theta_n(t) + \gamma_n(t)]}. \quad (3.32)$$

Concluimos de (3.32) que se a variação do hamiltoniano com o tempo for muito pequena, ou seja, se o processo for adiabático, então uma partícula iniciando-se em um autoestado irá se manter neste autoestado, como no caso dos processos independente do tempo visto anteriormente, amenos de um fator de fase acoplado que não interfere nas propriedades do sistema.

3.4 DINÂMICA MOLECULAR ADIABÁTICA

Considere novamente a Equação (3.17), ou seja,

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k \right] \chi_k(\mathbf{R}; t) + \sum_{k'} A_{kk'} \chi_{k'}(\mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}; t)}{\partial t},$$

onde

$$A_{kk'} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_{k'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \nabla_{\alpha}.$$

Na *aproximação adiabática*, consideraremos apenas os elementos da diagonal principal da matriz $\sum_{k'} A_{kk'}$, ou seja, todos os termos em que $k \neq k'$ serão considerados nulos. A justificativa para essa aproximação baseia-se no fato de que os elétrons são muito mais rápidos do que os núcleos e são, portanto, capazes de seguir o movimento nuclear instantaneamente. Isto é, os elétrons enxergam os movimentos dos núcleos como se os núcleos movessem em câmara lenta. Desse modo, quando os núcleos se movimentam os elétrons ajustam-se a nova configuração nuclear sem mudar de estado quântico e o estado final é idêntico ao estado inicial, ou seja, o estado final não é uma mistura de estados quânticos. Por exemplo, se o estado inicial for o estado fundamental, então o estado final também será o estado fundamental da nova configuração, embora as densidades de probabilidades sejam diferentes. Esta aproximação está garantida pelo teorema adiabático discutido anteriormente. Neste caso, desprezamos todos os elementos fora da diagonal principal do operador $\sum_{k'} A_{kk'}$ e ficamos somente com os elementos da diagonal principal, ou seja,

$$A_{kk} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \nabla_{\alpha}. \quad (3.33)$$

O termo A_{kk} representa a correção adiabática à energia E_k da equação Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = E_k(\mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle.$$

Além disso, se as funções $\varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ forem reais e ortogonais, então devemos ter

$$\langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = 0. \quad (3.34)$$

De fato, como as funções $\varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ são reais, então

$$\langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \langle \nabla_{\alpha} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle.$$

Como as funções $\varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ são ortogonais, então $\langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = 1$. Derivando ambos os lados dessa Equação, obtemos

$$\begin{aligned} \nabla_{\alpha} \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= 0 \\ \langle \nabla_{\alpha} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= 0 \\ 2 \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= 0 \\ \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha} | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Com esse resultado, o segundo termo de (3.33) é nulo e o operador A_{kk} pode ser escrito como

$$A_{kk} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\alpha}^2 | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle.$$

A Equação de Schrödinger é então simplificada para

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) + A_{kk} \right] \chi_k(\mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}; t)}{\partial t}. \quad (3.35)$$

A Equação (3.35) é a *famosa Equação de Schrödinger na aproximação adiabática* para a movimentação nuclear. A notação $E_k(\mathbf{R})$ torna explícita a dependência paramétrica da energia eletrônica com as posições nucleares, a qual pode ser escrita explicitamente como

$$E_k(\mathbf{R}) = \langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle,$$

onde $\hat{\mathcal{H}}_{el}$ é dado por

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{el} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \hat{\mathcal{H}}_{so}. \end{aligned}$$

Este procedimento leva a um completo desacoplamento das equações diferenciais, isto é, a equação eletrônica só depende parametricamente das posições nucleares \mathbf{R} e os núcleos movimentam-se, sem mudar seu estado quântico, em um potencial gerado pelos elétrons sem que o subsistema eletrônico mude de estado quântico. Neste caso, a função de onda (3.12), ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \sum_k^{\infty} \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}; t),$$

se reduz a um único

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) \approx \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}; t).$$

3.5 DM DE BORN-OPPENHEIMER QUÂNTICA

Uma simplificação adicional consiste em desprezar também os termos da diagonal principal A_{kk} da Equação (3.35), ou seja,

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \chi_k(\mathbf{R}, t)}{\partial t}, \quad (3.36)$$

com

$$E_k(\mathbf{R}) = \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$$

ou

$$\hat{H}_{el}\varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R})\varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Neste caso, temos a famosa *Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer Quântica* como um caso particular da dinâmica molecular adiabática. Em muitas situações físicas, a aproximação de Born-Oppenheimer quântica pode ser aplicada com segurança. No entanto, em algumas situações, como por exemplo, a transferência de cargas e reações de fotoisomerização, a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares não é possível.

3.6 DM DE BORN-OPPENHEIMER SEMIQUÂNTICA

As aproximações adiabáticas e de Born-Oppenheimer nos permite separar os movimentos nucleares dos eletrônicos, ou seja, os elétrons seguem os núcleos sem mudar de estado quântico enquanto que os núcleos se movimentam em um campo médio gerado pelos elétrons. Esta é uma simplificação notável, mas os cálculos de dinâmica molecular, considerando os recursos computacionais de que dispomos, ainda é intratável. A próxima aproximação que faremos é tratar os núcleos como partículas clássicas. Neste caso, podemos usar a mecânica clássica para descrever os movimentos nucleares.

Podemos obter a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer semiquântica ou semiclássica a partir da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer quântica aproximando a função de onda nuclear $\chi_k(\mathbf{R}; t)$ para o estado k usando o ansatz

$$\chi_k(\mathbf{R}; t) = A_k(\mathbf{R}; t)e^{iS_k(\mathbf{R}; t)/\hbar}, \quad (3.37)$$

onde $A_k(\mathbf{R}; t)$ representa a amplitude da função de onda nuclear, a qual é considerada ser real e $A_k(\mathbf{R}; t) > 0$ nesta representação polar. $S_k(\mathbf{R}; t)$ representa a fase da função de onda. Substituindo o ansatz (3.37) em (3.36), obtemos

$$\begin{aligned} \left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) \right] A_k(\mathbf{R}; t)e^{iS_k(\mathbf{R}; t)/\hbar} &= i\hbar \frac{\partial A_k(\mathbf{R}; t)e^{iS_k(\mathbf{R}; t)/\hbar}}{\partial t} \\ -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 (A_k e^{iS_k/\hbar}) + E_k A_k e^{iS_k/\hbar} &= i\hbar \frac{\partial A_k e^{iS_k/\hbar}}{\partial t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \left[(\nabla_{\alpha} A_k) e^{iS_k/\hbar} + A_k \nabla_{\alpha} \left(\frac{iS_k}{\hbar} \right) e^{iS_k/\hbar} \right] + E_k A_k e^{iS_k/\hbar} \\
& = i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} e^{iS_k/\hbar} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t} e^{iS_k/\hbar} \\
& - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[(\nabla_{\alpha}^2 A_k) e^{iS_k/\hbar} + \nabla_{\alpha} A_k \nabla_{\alpha} S_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) e^{iS_k/\hbar} + \nabla_{\alpha} A_k \nabla_{\alpha} S_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) e^{iS_k/\hbar} \right. \\
& \quad \left. + A_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) (\nabla_{\alpha}^2 S_k) e^{iS_k/\hbar} + A_k \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 (\nabla_{\alpha} S_k)^2 e^{iS_k/\hbar} \right] + E_k A_k e^{iS_k(\mathbf{R},t)/\hbar} \\
& = i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} e^{iS_k(\mathbf{R},t)/\hbar} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t} e^{iS_k/\hbar} \\
& \left\{ - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\nabla_{\alpha}^2 A_k + \nabla_{\alpha} A_k \nabla_{\alpha} S_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) + \nabla_{\alpha} A_k \nabla_{\alpha} S_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) + A_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) (\nabla_{\alpha}^2 S_k) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + A_k \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 (\nabla_{\alpha} S_k)^2 \right] + E_k A_k \right\} e^{iS_k/\hbar} = \left[i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t} \right] e^{iS_k/\hbar} \\
& - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\nabla_{\alpha}^2 A_k + \nabla_{\alpha} A_k \nabla_{\alpha} S_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) + \nabla_{\alpha} A_k \nabla_{\alpha} S_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) + A_k \left(\frac{i}{\hbar} \right) (\nabla_{\alpha}^2 S_k) \right. \\
& \quad \left. - \frac{A_k}{\hbar^2} (\nabla_{\alpha} S_k)^2 \right] + E_k A_k = i\hbar \frac{\partial A_k}{\partial t} - A_k \frac{\partial S_k}{\partial t}. \tag{3.38}
\end{aligned}$$

Com o objetivo de simplificar as equações omitimos as variáveis independentes \mathbf{R} e t . Dois números complexos são iguais se a parte real e imaginária de um for igual a parte real e imaginária do outro, respectivamente. Igualando as partes reais de (3.38), obtemos

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 A_k + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \frac{A_k}{\hbar^2} (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + E_k A_k = -A_k \frac{\partial S_k}{\partial t} \\
& A_k \frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A_k (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + E_k A_k = \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 A_k.
\end{aligned}$$

Dividindo ambos os lados dessa equação por A_k , temos

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \frac{\nabla_{\alpha}^2 A_k}{A_k}. \tag{3.39}$$

Igualando as partes imaginárias de (3.38), obtemos

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} A_k) (\nabla_{\alpha} S_k) - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} A_k) (\nabla_{\alpha} S_k) - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A_k (\nabla_{\alpha}^2 S_k) = \frac{\partial A_k}{\partial t} \\
& - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} A_k \nabla_{\alpha} S_k - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A_k (\nabla_{\alpha}^2 S_k) = \frac{\partial A_k}{\partial t}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} A_k) (\nabla_{\alpha} S_k) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A_k (\nabla_{\alpha}^2 S_k) = 0. \quad (3.40)$$

Multiplicando (3.40) por $2A_k$, temos

$$2A_k \frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} 2A_k (\nabla_{\alpha} A_k) (\nabla_{\alpha} S_k) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} 2A_k^2 (\nabla_{\alpha}^2 S_k) = 0$$

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} (A_k^2 \nabla_{\alpha} S_k) = 0. \quad (3.41)$$

A Equação (3.41) pode ser resolvida usando a *equação da continuidade*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0,$$

onde o primeiro termo representa a variação temporal de certa quantidade, como por exemplo, a variação da densidade ρ com o tempo, e \mathbf{J} representa a *densidade de corrente*, como por exemplo, $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$, onde ρ representa a densidade e \mathbf{v} a velocidade. A equação da continuidade é uma expressão da lei de conservação. Esta lei é muito importante na teoria eletromagnética, hidrodinâmica e difusão. Agora, observe que

$$|\chi(\mathbf{R}; t)|^2 = |A_k(\mathbf{R}; t) e^{iS(\mathbf{R}; t)/\hbar}|^2 = A_k^2(\mathbf{R}; t) = \rho_k, \quad (3.42)$$

onde ρ_k representa a *amplitude da densidade de probabilidade nuclear*. Se identificarmos

$$\frac{A_k^2 (\nabla_{\alpha} S_k)}{M_{\alpha}} \equiv \mathbf{J}_{k, \alpha}, \quad (3.43)$$

com o *fluxo da densidade de probabilidade* $\mathbf{J}_{k, \alpha}$, onde k representa o estado quântico e α o átomo, podemos reescrever (3.41) usando a *equação de continuidade* como

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \nabla_{\alpha} \cdot \mathbf{J}_{k, \alpha} = 0. \quad (3.44)$$

A Equação (3.44) é independente de \hbar e assegura, localmente, a conservação da densidade de probabilidade $|\chi(\mathbf{R}; t)|^2$ dos núcleos na presença de fluxo. A Equação (3.44) pode realmente ser usada para resolver a equação de Schrödinger nuclear.

Para derivarmos uma dinâmica semiclassical, a Equação (3.39) é mais interessante. Lembrando que $[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$, então, a mecânica quântica se torna clássica quando $\hbar \rightarrow 0$. Neste caso, a posição e o momento conjugado se comutam, ou seja, podem ser determinados com qualquer grau de precisão simultaneamente.

Fazendo $\hbar \rightarrow 0$ na Equação (3.39), temos que

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} S_k)^2 + E_k = 0. \quad (3.45)$$

Lembrando que a densidade de corrente \mathbf{J} é dada por $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$, então

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} = \frac{\mathbf{J}_{k,\alpha}}{\rho_k} = \frac{A_k^2 (\nabla_{\alpha} S_k)}{\rho_k M_{\alpha}} = \frac{\nabla_{\alpha} S_k}{M_{\alpha}} \Rightarrow M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} = \nabla_{\alpha} S_k. \quad (3.46)$$

ou $\mathbf{P}_{\alpha} = \nabla_{\alpha} S_k$. Em (3.46), usamos (3.42). Usando (3.46) em (3.45), obtemos

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \mathbf{P}_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) = 0, \quad (3.47)$$

onde

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \mathbf{P}_{\alpha}^2 + E_k(\mathbf{R}) = E_{total}$$

representa a energia total do sistema. Impondo a conservação da energia do sistema, então devemos ter

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = \text{const.}$$

Definindo uma hamiltoniana auxiliar como

$$H' = \frac{\partial S_k}{\partial t} + E_{total},$$

então, devemos ter $\dot{\mathbf{P}}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} E_k(\mathbf{R})$, ou

$$\mathbf{F}_{\alpha} = M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} E_k^{BO}(\mathbf{R}(t)). \quad (3.48)$$

\mathbf{F}_{α} representa a força sobre o núcleo α , M_{α} é a massa do núcleo e $\ddot{\mathbf{R}}_{\alpha}$ é a aceleração do núcleo. A energia $E_k^{BO}(\mathbf{R}(t))$ é obtida resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para algum estado quântico k , nas posições nucleares \mathbf{R} no tempo t :

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Neste caso, os elétrons seguem *adiabaticamente* (sem mudar de estado) os movimentos nucleares. Na dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) a função de onda eletrônica deve ser minimizada a cada novo passo, para que os núcleos possam propagar na superfície de Born-Oppenheimer no estado k .

3.7 DINÂMICA MOLECULAR TDSCF

Na teoria do campo autoconsistente dependente do tempo (do inglês – Time-Dependent Self-consistent Field – TDSCF) mantemos a evolução temporal tanto dos elétrons quanto dos núcleos. TDSCF (também chamado de *Time-Dependent Hartree*) é um método variacional no qual a função de onda total dependente do tempo é aproximada por um simples produto de uma função de onda eletrônica e uma função de onda nuclear; *ambas dependentes do tempo*:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar}, \quad (3.49)$$

onde impomos as condições de normalização $\langle \varphi(\mathbf{r}; t) | \varphi(\mathbf{r}; t) \rangle = 1$ e $\langle \chi(\mathbf{R}; t) | \chi(\mathbf{R}; t) \rangle = 1$ para cada instante t . O fator de fase $E_e(t')$ foi inserido no *ansatz* (3.49) para que as equações finais sejam mais simples. A função de onda eletrônica $\varphi(\mathbf{r}; t)$ não depende explicitamente das coordenadas nucleares \mathbf{R} e não está restrita a uma simples função de base adiabática ou diabática, mas pode evoluir em uma mistura de estados dependentes do tempo.

A ideia é substituir o *ansatz* (3.49) na equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)}{\partial t}.$$

O operador $\hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa todas as interações do tipo elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Com essa substituição obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar} \right] \\ = \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar}. \end{aligned}$$

Desenvolvendo os termos em ambos os lados da equação, temos:

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\left(\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} \right) \chi(\mathbf{R}; t) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar} + \varphi(\mathbf{r}; t) \left(\frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} \right) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar} \right. \\ \left. + \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} E_e(t) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar} \right] \\ = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) \right) \chi(\mathbf{R}; t) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar} \\ + \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar}. \end{aligned}$$

Simplificando o termo $e^{i \int_{t_0}^t E_e(t') dt' / \hbar}$ desta equação, obtemos:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \left[\left(\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} \right) \chi(\mathbf{R}; t) + \varphi(\mathbf{r}; t) \left(\frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} \right) + \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} E_r(t) \right] \\
& = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) \\
& + \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t).
\end{aligned} \tag{3.50}$$

Multiplicando à esquerda por $\chi^*(\mathbf{R}, t)$ e integrando sobre as coordenadas nucleares \mathbf{R} , obtemos

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} + i\hbar \left[\int \chi^*(\mathbf{R}, t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; t) - E_e(t) \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& + \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}; t)
\end{aligned}$$

Rearranjando os termos, temos:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& + \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& - i\hbar \left[\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; t) + E_e(t) \varphi(\mathbf{r}; t)
\end{aligned} \tag{3.51}$$

A Equação (3.51) descreve o movimento eletrônico *não adiabático*. Multiplicando a Equação (3.50) à esquerda pelo complexo conjugado da função eletrônica $\varphi^*(\mathbf{r}, t)$ e integrando sobre as coordenadas eletrônicas \mathbf{r} , obtemos:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \left[\left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} \right) \chi(\mathbf{R}; t) + \left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} \right. \\
& \left. + \left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right) \chi(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} E_e(t) \right] \\
& = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi(\mathbf{R}; t) \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \\
& + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}; t).
\end{aligned}$$

Lembrando que as funções eletrônicas são ortonormais, então obtemos

$$\begin{aligned}
& i\hbar \left[\left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} \right) \chi(\mathbf{R}; t) + \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} + \chi(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} E_e(t) \right] \\
& = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi(\mathbf{R}; t) \\
& + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}; t).
\end{aligned}$$

Finalmente, rearranjando os termos desta equação, obtemos a equação para a movimentação dos núcleos de modo *não adiabático*:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} & = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi(\mathbf{R}; t) \\
& + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}; t) \quad (3.52) \\
& - i\hbar \left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} \right) \chi(\mathbf{R}; t) + E_e(t) \chi(\mathbf{R}; t)
\end{aligned}$$

A integral $\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R}$ em (3.51) e a integral $\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r}$ em (3.52) são imaginários puros. De fato, como $\langle \varphi(\mathbf{r}; t) | \varphi(\mathbf{r}; t) \rangle = 1$, então

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \langle \varphi(\mathbf{r}; t) | \varphi(\mathbf{r}; t) \rangle & = \left\langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}; t) \middle| \varphi(\mathbf{r}; t) \right\rangle + \left\langle \varphi(\mathbf{r}; t) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}; t) \right\rangle \\
& = \left\langle \varphi(\mathbf{r}; t) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}; t) \right\rangle^* + \left\langle \varphi(\mathbf{r}; t) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}; t) \right\rangle = 0.
\end{aligned}$$

Portanto, devemos ter

$$\left\langle \varphi(\mathbf{r}; t) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}; t) \right\rangle = - \left\langle \varphi(\mathbf{r}; t) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}; t) \right\rangle^*.$$

O que mostra que esta integral é um imaginário puro. Demonstração similar pode ser feita para

$$\left\langle \chi(\mathbf{R}; t) \middle| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \chi(\mathbf{R}; t) \right\rangle.$$

Os produtos $i\hbar \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r}$ e $i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R}$ são, portanto, quantidades reais.

Multiplicando a Equação (3.51) à esquerda por $\varphi^*(\mathbf{r}; t)$ e integrando sobre \mathbf{r} , obtemos:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} + i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} - E_e(t) \\
& = \iint \varphi^*(\mathbf{r}; t) \chi^*(\mathbf{R}; t) \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right. \\
& \quad \left. + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \\
& = \iint \varphi^*(\mathbf{r}; t) \chi^*(\mathbf{R}; t) \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} = E.
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
& i\hbar \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} + i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} - E_e(t) \\
& = \iint \varphi^*(\mathbf{r}; t) \chi^*(\mathbf{R}; t) |\hat{\mathcal{H}}| \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} = E
\end{aligned} \tag{3.53}$$

Aqui, $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa o hamiltoniano total do sistema, o qual é dado por

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

O mesmo resultado poderia ser obtido multiplicando à esquerda a Equação (3.52) por $\chi^*(\mathbf{R}; t)$ e integrando sobre \mathbf{R} . A Equação (3.53) impõe uma restrição sobre os dois fatores derivados e a fase $E_e(t)$ da Equação (3.49) para que a energia total E do sistema seja conservada. Existe uma certa arbitrariedade na escolha do fator de fase, desde que a Equação (3.53) seja obedecida. Neste texto, vamos seguir as definições adotadas por *B. Gerber*, ou seja, o fator de fase é definido como segue:

$$E_e(t) = \iint \varphi^*(\mathbf{r}; t) \chi^*(\mathbf{R}; t) |\hat{\mathcal{H}}_e| \varphi(\mathbf{r}; t) \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{R}, \tag{3.54}$$

$$E = i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R}, \tag{3.55}$$

$$E_e(t) = i\hbar \int \varphi(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r}. \tag{3.56}$$

$\hat{\mathcal{H}}_e$ representa o hamiltoniano eletrônico e E a energia total. Essas definições satisfazem (3.53).

Usando estas definições em (3.51), temos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& + \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& - i\hbar \left[\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; t) + E_e(t) \varphi(\mathbf{r}; t),
\end{aligned}$$

A qual pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) + \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right] \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& + \left\{ \int \chi^*(\mathbf{R}; t) |\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})| \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right\} \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& - i\hbar \left[\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; t) + E_e(t) \varphi(\mathbf{r}; t),
\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) + \left[\int \chi^*(\mathbf{R}; t) |\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})| \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; t) \\
& + \left\{ \underbrace{\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right] \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R}}_{\text{Energia cinética nuclear}} - \underbrace{i\hbar \int \chi^*(\mathbf{R}; t) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} d\mathbf{R}}_E \right. \\
& \left. + \underbrace{E_e(t)}_{\text{E eletrônica}} \right\} \varphi(\mathbf{r}; t).
\end{aligned}$$

Os termos dentro da chave do lado direito desta equação somam zero de acordo com as definições (3.54), (3.55) e (3.56). Pois, a energia cinética nuclear mais a energia eletrônica $E_e(t)$ cancelam-se com a energia E total. Consequentemente, podemos escrever

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) + \left[\int \chi^*(\mathbf{R}; t) |\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})| \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; t). \quad (3.57)$$

A Equação (3.57) mostra que os elétrons se movem diabaticamente (pois $\varphi(\mathbf{r}; t)$ é representado por uma mistura de estados) em um campo médio formado pelos núcleos. Usando as definições (3.54), (3.55) e (3.56) em (3.52), temos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi(\mathbf{R}; t) \\
&\quad + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}; t) \\
&\quad - i\hbar \left(\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} \right) \chi(\mathbf{R}; t) + E_e(t) \chi(\mathbf{R}; t), \\
i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi(\mathbf{R}; t) + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) |\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})| \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}; t) \\
&\quad + \left(- i\hbar \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} + E_e(t) \right) \chi(\mathbf{R}; t),
\end{aligned}$$

onde $\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é o hamiltoniano eletrônico dado por

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Os termos entre parênteses se cancelam e a equação pode ser escrita como

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi(\mathbf{R}; t) \\
&\quad + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} \chi(\mathbf{R}; t)
\end{aligned} \tag{3.58}$$

A Equação (3.58) mostra que os núcleos se movimentam em um campo médio formado pelos elétrons. As Equações (3.57) e (3.58),

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) + \left[\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; t), \\
i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}; t)}{\partial t} &= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi(\mathbf{R}; t) + \left[\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right] \chi(\mathbf{R}; t)
\end{aligned}$$

são as equações acopladas fundamentais do método TDSCF. Os elétrons movem-se em um *campo médio* formado pelos núcleos e os núcleos movem-se em um *campo médio* formado pelos elétrons. Estas equações são resolvidas autoconsistentemente. Trata-se, portanto de uma *teoria de campo médio*.

3.8 DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

A dinâmica molecular na aproximação TDSCF tem sido largamente aplicada com sucesso a processos não adiabáticos para sistemas contendo poucos átomos. No entanto, devido ao custo computacional, a aplicação da teoria TDSCF para sistemas grandes está fora de cogitação. Como foi feito para a dinâmica de Born-Oppenheimer, vamos tratar classicamente a movimentação nuclear e quanticamente a evolução temporal dos elétrons.

Na dinâmica molecular de *Ehrenfest*, a função de onda nuclear é aproximada usando o ansatz

$$\chi(\mathbf{R}; t) = A(\mathbf{R}; t)e^{iS(\mathbf{R}; t)/\hbar}, \quad (3.59)$$

onde $A(\mathbf{R}; t)$ representa a amplitude da função de onda nuclear e $S(\mathbf{R}; t)$ representa o fator de fase da função de onda escrita na forma polar. Tanto $A(\mathbf{R}; t)$ quanto $S(\mathbf{R}; t)$ são funções com valores reais. A ideia é usar este ansatz na função de onda nuclear da dinâmica TDSCF, Equação (3.58), para obter, no limite clássico, isto é, quando $\hbar \rightarrow 0$, as equações de Newton para a movimentação nuclear. Substituindo (3.59) em (3.58), obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial A(\mathbf{R}; t)e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)}}{\partial t} \\ = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 A(\mathbf{R}; t)e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)} \\ + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R}; t)e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)}. \end{aligned}$$

Desenvolvendo os termos, temos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial A(\mathbf{R}; t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)} + i\hbar A(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S(\mathbf{R}; t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)} \\ = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\nabla_{\alpha}^2 A(\mathbf{R}; t)e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)} + 2\nabla_{\alpha} A(\mathbf{R}; t) \nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)} \right. \\ \left. + A(\mathbf{R}; t) (\nabla_{\alpha}^2 S(\mathbf{R}; t)) \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)} - A(\mathbf{R}; t) (\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t))^2 \frac{1}{\hbar^2} e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)} \right] \\ + \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R}; t)e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)}. \end{aligned}$$

Dividindo tudo por $e^{\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R}; t)}$, temos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial A(\mathbf{R}; t)}{\partial t} - A(\mathbf{R}; t) \frac{\partial S(\mathbf{R}; t)}{\partial t} \\
= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\nabla_{\alpha}^2 A(\mathbf{R}; t) + 2 \nabla_{\alpha} A(\mathbf{R}; t) \nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t) \frac{i}{\hbar} \right. \\
\left. + A(\mathbf{R}; t) (\nabla_{\alpha}^2 S(\mathbf{R}; t)) \frac{i}{\hbar} - A(\mathbf{R}; t) (\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t))^2 \frac{1}{\hbar^2} \right] \\
+ \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R}; t).
\end{aligned} \tag{3.60}$$

Igualando as partes complexas de (3.60), temos

$$\frac{\partial A(\mathbf{R}; t)}{\partial t} = - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} A(\mathbf{R}; t) \nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t) - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A(\mathbf{R}; t) (\nabla_{\alpha}^2 S(\mathbf{R}; t)).$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$\frac{\partial A(\mathbf{R}; t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} A(\mathbf{R}; t) \nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A(\mathbf{R}; t) (\nabla_{\alpha}^2 S(\mathbf{R}; t)) = 0 \tag{3.61}$$

Agora, igualando as partes reais de (3.60), temos

$$\begin{aligned}
-A(\mathbf{R}; t) \frac{\partial S(\mathbf{R}; t)}{\partial t} \\
= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 A(\mathbf{R}; t) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} A(\mathbf{R}; t) (\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t))^2 \\
+ \left\{ \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \right\} A(\mathbf{R}; t).
\end{aligned}$$

Rearranjando os termos e dividindo por $-A(\mathbf{R}; t)$, temos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S(\mathbf{R}; t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t))^2 + \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \\
= \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \frac{\nabla_{\alpha}^2 A(\mathbf{R}; t)}{A(\mathbf{R}; t)}.
\end{aligned} \tag{3.62}$$

No limite clássico, isto é, quando $\hbar \rightarrow 0$, obtemos

$$\frac{\partial S(\mathbf{R}; t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t))^2 + \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} = 0. \tag{3.63}$$

Identificando $\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t)$ com o momento do núcleo α , i.e., $\mathbf{P}_{\alpha} \equiv \nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t)$ e $\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r}$ com a energia potencial, vemos que a expressão

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t))^2 + \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r}$$

representa a energia total E do sistema, ou seja,

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} S(\mathbf{R}; t))^2 + \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} \\ = \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}}_{\text{Energia cinética}} + \underbrace{\int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r}}_{\text{Energia potencial } V(\mathbf{r}, \mathbf{R})} = E. \end{aligned}$$

Impondo a condição de que a energia total do sistema deva ser conservada, ou seja, que a energia total deve ser constante, obtemos

$$\frac{\partial S(\mathbf{R}; t)}{\partial t} = -E$$

ou

De acordo com a mecânica clássica de Hamilton, temos que

$$\dot{\mathbf{P}}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} E = -\nabla_{\alpha} V(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

ou

$$\mathbf{F}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) d\mathbf{r}, \quad (3.64)$$

ou

$$\mathbf{F}_{\alpha} = - \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) [\nabla_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) d\mathbf{r}. \quad (3.65)$$

Em (3.65) tornamos explícita a dependência paramétrica de φ sobre as coordenadas nucleares. A Equação (3.65) descreve a evolução temporal dos núcleos classicamente, ou seja, usando a segunda lei de Newton. Observe que os núcleos se movimentam em um campo médio formado pelos elétrons; isto é, o valor esperado do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_e$. Na dinâmica de Ehrenfest, os elétrons são descritos quanticamente pela Equação (3.57):

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) + \left[\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \right] \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t).$$

No entanto, esta equação ainda depende da função de onda nuclear $\chi(\mathbf{R}; t)$. Contornamos essa dificuldade, substituindo a densidade nuclear

$$|\chi(\mathbf{R}; t)|^2$$

no limite clássico, isto é, quando $\hbar \rightarrow 0$, na Equação (3.57), por um produto de funções delta de Dirac, isto é,

$$\prod_{\alpha} \delta(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\alpha}(t))$$

centradas nas posições nucleares instantâneas dadas pela Equação (3.65), ou seja,

$$\int \chi^*(\mathbf{R}; t) \chi(\mathbf{R}; t) d\mathbf{R} \xrightarrow[\hbar \rightarrow 0]{} \mathbf{R}_{\alpha}(t).$$

Aqui, estamos pensando nos núcleos como entidades pontuais, isto é, posições clássicas. Com esta redução, a Equação (3.57) pode ser escrita como

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t), \quad (3.66)$$

onde \mathbf{R} representa as coordenadas clássicas dos núcleos. Na dinâmica molecular de Ehrenfest, a conservação da energia E é dada por

$$E = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) d\mathbf{r}. \quad (3.67)$$

O primeiro termo do lado direito é a energia cinética nuclear e o segundo termo é a energia potencial do sistema.

Impondo a condição de que a energia total do sistema deva ser conservada, podemos obter as Equações (3.64) e (3.65) derivando (3.67) em relação ao tempo e usando a regra da cadeia, ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial t} = 0 &= \sum_{\alpha} \frac{2\mathbf{P}_{\alpha} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha}}{2M_{\alpha}} + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \\ &+ \left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \\ &+ \left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \\ &= \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} + E \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \right. \\ &+ \left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \\ &+ E^* \left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \right. \\ &= \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} + (E - E^*) \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \right. \\ &+ \left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \\ &= \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} + \left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Na obtenção do resultado anterior, usamos o fato de que $E = E^*$, pois os autovalores de operadores hermitianos são reais e que

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle = - \left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle \right,$$

pois as funções $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$ são ortonormalizadas a cada instante. Além disso, temos que

$$\left\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \right\rangle = \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | \nabla_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle$$

Usando este resultado em (3.68), obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | \nabla_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle &= 0 \\ \sum_{\alpha} (\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} + \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | \nabla_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle) &= 0 \\ \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} + \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | \nabla_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle &= 0 \\ \dot{\mathbf{P}}_{\alpha} + \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | \nabla_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle &= 0 \end{aligned}$$

O que resulta em

$$\dot{\mathbf{P}}_{\alpha} = -\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) | \nabla_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \rangle,$$

que é exatamente a Equação (3.65).

Uma das técnicas usadas na implementação da dinâmica de Ehrenfest consiste em propagar a função $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$, resolvendo numericamente a Equação (3.66) ao longo das trajetórias clássicas obtidas a partir da Equação (3.64):

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t), \\ \mathbf{F}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} \int \varphi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) d\mathbf{r}. \end{cases}$$

Neste procedimento não há necessidade de expandir $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$ em uma representação adiabática. Em algumas aplicações, no entanto, é interessante expandir $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$ em termos das funções de base adiabática,

$$\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t) = \sum_j c_j(t) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)), \quad (3.69)$$

onde $\phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ simboliza j-ésima superfície de Born-Oppenheimer. Substituindo (3.69) em (3.66),

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$$

obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \sum_j c_j(t) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))}{\partial t} &= \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sum_j c_j(t) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \\ i\hbar \left[\sum_j \left(\dot{c}_j(t) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) + c_j(t) \dot{\phi}_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \right) \right] &= \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sum_j c_j(t) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)). \end{aligned}$$

Multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado ϕ_i^{*BO} e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, obtemos

$$\begin{aligned}
i\hbar \left[\sum_j \left(\dot{c}_j(t) \int \phi_i^{*BO} \phi_j^{BO} d\mathbf{r} + c_j(t) \int \phi_i^{*BO} \dot{\phi}_j^{BO} d\mathbf{r} \right) \right] &= \sum_j c_j(t) \int \phi_i^{*BO} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \\
i\hbar \left[\sum_{j\alpha} \left(\dot{c}_i(t) + c_j(t) \int \phi_i^{*BO} [(\nabla_\alpha \phi_j) \dot{\mathbf{R}}_\alpha] d\mathbf{r} \right) \right] &= \sum_j c_j(t) \int \phi_i^{*BO} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \\
i\hbar \dot{c}_i(t) + i\hbar \sum_{j\alpha} \left(c_j(t) \dot{\mathbf{R}}_\alpha \int \phi_i^{*BO} \nabla_\alpha \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \right) & \\
= \sum_j c_j(t) \int \phi_i^{*BO} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r}. & \quad (3.70)
\end{aligned}$$

O lado direito de (3.70) pode ser diagonalizado de tal modo que teremos apenas os termos da diagonal principal, ou seja,

$$\sum_j c_j(t) \int \phi_i^{*BO} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} = c_i(t) \int \phi_i^{*BO} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_i^{BO} d\mathbf{r} = c_i(t) \mathcal{E}_i^{BO}.$$

Rearranjando os termos de (3.70), obtemos

$$i\hbar \dot{c}_i(t) = c_i(t) \mathcal{E}_i^{BO} - i\hbar \sum_{j\alpha} \left(c_j(t) \dot{\mathbf{R}}_\alpha \int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \nabla_\alpha \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) d\mathbf{r} \right) \quad (3.71)$$

A Equação (3.71) pode ser integrada usando, por exemplo, o método de Runge-Kutta. ∇_α refere-se a derivada em relação a coordenada \mathbf{R}_α do núcleo α e $\dot{\mathbf{R}}_\alpha$ é a derivada de \mathbf{R}_α em relação ao tempo. A integral no segundo termo à direita de (3.71) é o termo de acoplamento não adiabático.

Para obtermos a equação de movimento clássica dos núcleos primeiro derivamos a Equação

$$\int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} = \mathcal{E}_i^{BO} \delta_{ij}$$

em relação ao tempo, isto é,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{E}_i^{BO}}{\partial t} \delta_{ij} &= \frac{\partial}{\partial t} \left[\int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \right] \\
&= \int \dot{\phi}_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} + \int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \dot{\hat{\mathcal{H}}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \\
&\quad + \int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dot{\phi}_j^{BO} d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\alpha} \int (\nabla_{\alpha} \phi_i^{*BO}) \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} + \int \phi_i^{*BO} \dot{\hat{\mathcal{H}}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \\
&\quad + \sum_{\alpha} \int \phi_i^{*BO} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) (\nabla_{\alpha} \phi_j^{BO}) \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \mathcal{E}_j \int (\nabla_{\alpha} \phi_i^{*BO}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \mathcal{E}_i \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \int \phi_i^{*BO} \dot{\hat{\mathcal{H}}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\alpha} -\dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \mathcal{E}_j \int \phi_i^{BO} (\nabla_{\alpha} \phi_j^{*BO}) d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \mathcal{E}_i \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \int \phi_i^{*BO} \dot{\hat{\mathcal{H}}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} (\mathcal{E}_i^{BO} - \mathcal{E}_j^{BO}) \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} + \int \phi_i^{*BO} \dot{\hat{\mathcal{H}}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$\int \phi_i^{*BO} \dot{\hat{\mathcal{H}}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} = \frac{\partial \mathcal{E}_i^{BO}}{\partial t} \delta_{ij} - \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} (\mathcal{E}_i^{BO} - \mathcal{E}_j^{BO}) \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \phi_j^{BO}) d\mathbf{r}. \quad (3.72)$$

Usando a regra da cadeia do lado esquerdo de (3.72) obteremos, para o lado esquerdo, a seguinte relação:

$$\begin{aligned}
\int \phi_i^{*BO} \dot{\hat{\mathcal{H}}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} &= \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \phi_j^{BO} d\mathbf{r} \\
&= \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})) \phi_j^{BO} d\mathbf{r} = \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \int \phi_i^{*BO} \nabla_{\alpha} (\mathcal{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} \\
&= \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \int \phi_i^{*BO} \nabla_{\alpha} (\mathcal{E}_j \phi_j^{BO}) d\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

Usando este resultado em (3.72), obtemos

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{R}} \int \phi_i^{*BO} \nabla_{\alpha} (\mathcal{E}_j \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} &= \frac{\partial \mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R})}{\partial t} \delta_{ij} - \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} (\mathcal{E}_i^{BO} - \mathcal{E}_j^{BO}) \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} \\
\dot{\mathbf{R}} \int \phi_i^{*BO} \nabla_{\alpha} (\mathcal{E}_j \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} &= (\nabla_{\alpha} \mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R})) \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} \delta_{ij} - \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha} (\mathcal{E}_i^{BO} - \mathcal{E}_j^{BO}) \int \phi_i^{*BO} (\nabla_{\alpha} \phi_j^{BO}) d\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

Simplificando $\dot{\mathbf{R}}$, temos

$$\int \phi_i^{*BO} \nabla_\alpha (\mathcal{E}_j \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} = \nabla_\alpha \mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R}) \delta_{ij} - \sum_\alpha (\mathcal{E}_i^{BO} - \mathcal{E}_j^{BO}) \int \phi_i^{*BO} (\nabla_\alpha \phi_j^{BO}) d\mathbf{r}. \quad (3.73)$$

Substituindo (3.69) em (3.65), temos

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\alpha &= - \int \sum_i c_i^*(t) \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) [\nabla_\alpha \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \sum_j c_j(t) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) d\mathbf{r} \\ &= - \sum_{i,j} c_i^*(t) c_j(t) \int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \nabla_\alpha \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) d\mathbf{r} \\ &= - \sum_{i,j} c_i^*(t) c_j(t) \int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \nabla_\alpha (\mathcal{E}_j^{BO}(\mathbf{R}) \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.74)$$

Usando (3.73) em (3.74), obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\alpha &= - \sum_i c_i^*(t) c_j(t) \left[\nabla_\alpha \mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R}) \delta_{ij} - \sum_\alpha (\mathcal{E}_i^{BO} - \mathcal{E}_j^{BO}) \int \phi_i^{*BO} (\nabla_\alpha \phi_j^{BO}) d\mathbf{r} \right] \\ &= - \sum_i |c_i|^2 [\nabla_\alpha \mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R})] \\ &\quad + \sum_{\alpha, i \neq j} c_i^*(t) c_j(t) [\mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_j^{BO}(\mathbf{R})] \int \phi_i^{*BO} (\nabla_\alpha \phi_j^{BO}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

ou

$$\mathbf{F}_\alpha = - \sum_i |c_i|^2 [\nabla_\alpha \mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R})] + \sum_{\alpha, j \neq i} c_i^*(t) c_j(t) [\mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_j^{BO}(\mathbf{R})] \int \phi_i^{*BO} (\nabla_\alpha \phi_j^{BO}) d\mathbf{r}. \quad (3.75)$$

O primeiro termo da Equação (3.75) é a força média devido a cada superfície de energia potencial adiabática e o termo $|c_i|^2$ é o peso dessa força devido à ocupação do estado i . O segundo termo descreve a mudança de amplitude dependente do tempo, ou seja, é a força efetiva sobre as partículas clássicas devida as transições entre os estados adiabáticos. Este termo tem que ser incluído para que haja conservação da energia. Por causa das misturas de estados observadas nas equações (3.71) e (3.75), as quais, por comodidade, as reescrevemos aqui,

$$i\hbar \dot{c}_i(t) = c_i(t) \mathcal{E}_i^{BO} - i\hbar \sum_{j \neq \alpha} \left(c_j(t) \dot{\mathbf{R}}_\alpha \int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \nabla_\alpha \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) d\mathbf{r} \right)$$

$$F_\alpha = - \sum_i |c_i|^2 [\nabla_\alpha \mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R})] + \sum_{\alpha, j \neq i} c_i^*(t) c_j(t) [\mathcal{E}_i^{BO}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_j^{BO}(\mathbf{R})] \int \phi_i^{*BO}(\nabla_\alpha \phi_j^{BO}) d\mathbf{r}. \quad (3.76)$$

a dinâmica de Ehrenfest não é reversível, ou seja, o sistema pode iniciar-se em uma superfície de Born-Oppenheimer, evoluir por algum tempo nesta superfície e depois pular para uma outra superfície e continuar nessa superfície. A reversibilidade neste caso não ocorre. Os elementos da matriz de acoplamento não adiabáticos que aparecem nas equações (3.76),

$$\int \phi_i^{*BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \nabla_\alpha \phi_j^{BO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) d\mathbf{r},$$

devem ser avaliados a cada passo da trajetória ao longo da superfície adiabática \mathcal{E}_i^{BO} . Os coeficientes $c_i(t)$ são obtidos por integração numérica de (3.71), e a trajetória clássica é obtida autoconsistentemente de (3.75).

Na dinâmica molecular de Ehrenfest, a função de onda $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$ eletrônica é minimizada uma única vez e depois, sem perturbação externa, é propagada mantendo-se no estado fundamental. O hamiltoniano do sistema depende do tempo via $\mathbf{R}(t)$. Como os elétrons são muito rápidos, o passo da dinâmica deve ser bastante pequeno. Na prática, usa-se valores em torno de 0.1 *atu*. A dinâmica de Ehrenfest, usando as equações de movimento

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \varphi(\mathbf{r}; t). \\ F_\alpha = - \nabla_\alpha \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} = - \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) [\nabla_\alpha \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r}, \end{cases}$$

constituem o limite clássico das equações TDSCF e têm sido aplicadas com sucesso no estudo das colisões e espalhamento.

3.9 DINÂMICA MOLECULAR SURFACE-HOPPING

Como visto anteriormente, na dinâmica molecular semiclássica, os núcleos seguem alguma trajetória $\mathbf{R}(t)$ no espaço de fase, em que são propagados usando a segunda lei de Newton, enquanto que os elétrons seguem os núcleos quanticamente, ou seja, usando a Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) |\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.77)$$

onde a notação $\mathbf{R}(t)$ significa dependência paramétrica da função de onda eletrônica. Expandindo a função de onda eletrônica na representação adiabática, obtemos

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) = \sum_j c_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt}.$$

Substituindo esta expansão na Equação (3.77), temos

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \sum_j c_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j c_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt}.$$

Derivando o lado direito em relação ao tempo e multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado φ_k^* e integrando em relação às coordenadas eletrônicas, obtemos

$$\begin{aligned} \sum_j c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \hat{\mathcal{H}}_e | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \\ = i\hbar \sum_j \left\{ \dot{c}_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \right. \\ + c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \dot{\varphi}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \\ \left. + c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle \left(-\frac{i}{\hbar} E_j \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \right\}. \end{aligned}$$

Usando o fato de que as funções de onda eletrônica adiabáticas são ortonormais, temos

$$\begin{aligned} c_k(t) E_k e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt} \\ = i\hbar \left[\dot{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt} - \frac{i}{\hbar} c_k(t) E_k e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt} \right. \\ \left. + \sum_j c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \dot{\varphi}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \right]. \end{aligned}$$

Dividindo este resultado por $e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt}$, obtemos

$$c_k(t) E_k = i\hbar \left[\dot{c}_k(t) - \frac{i}{\hbar} c_k(t) E_k + \sum_j c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \dot{\varphi}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right].$$

Rearranjando os termos e simplificando, obtemos

$$\dot{c}_k(t) = - \sum_j c_j(t) \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right. \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt}, \quad (3.78)$$

onde fizemos $\dot{\varphi}_j \equiv \partial \varphi_j / \partial t$. O termo

$$\left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right. \right\rangle$$

é o termo de acoplamento não adiabático. Os coeficientes da expansão $c_k(t)$ podem ser obtidos integrando (3.78). o quadrado do módulo, $|c_k(t)|^2$, é interpretado como sendo a probabilidade de encontrar o sistema em um estado adiabático k em certo tempo t .

Diferentemente do método de Ehrenfest que procura calcular a melhor trajetória como uma média de estados, o método de *surface hopping* calcula muitas trajetórias diferentes para obter uma média estatística. No entanto, a cada momento o sistema se propaga em um estado adiabático φ_k puro, o qual é selecionado para propagação de acordo com sua população $|c_k(t)|^2$. Mudando a ocupação do estado adiabático resultará em uma transição não adiabática entre as diferentes superfícies de energia potencial adiabáticas.

O algoritmo chamado de *Fewest Swithes Surface Hopping* (FSH) foi proposto com o objetivo de minimizar o número de saltos das superfícies enquanto que a população média correta do ensemble seja garantida em qualquer tempo da simulação.

O método FSH pode ser derivado como segue. Sejam N o número total de trajetórias e N_k o número de trajetórias em que o sistema está no estado φ_k no tempo t . A probabilidade de o sistema estar no estado φ_k , no momento t , é dado por

$$\rho_{kk}(t) = \frac{N_k}{N},$$

onde $\rho_{kk}(t)$ é dado por $\rho_{kk}(t) = c_k^*(t)c_k(t)$. Um elemento genérico desta matriz seria dado, por exemplo, por $\rho_{kl}(t) = c_k^*(t)c_l(t)$. Depois de um tempo δt , isto é, $t' = t + \delta t$, a nova probabilidade de ocupação será dada por

$$\rho_{kk}(t') = \frac{N_k(t')}{N}.$$

Suponha que $N_k(t') < N_k(t)$, ou seja, $N_k(t) - N_k(t') > 0$. Portanto, o número mínimo de saltos do estado φ_k para qualquer outro estado excitado é $N_k(t) - N_k(t') = \delta N_k$ e zero saltos de qualquer outro estado para o estado φ_k . A probabilidade $P_k(t, t + \delta t)$ para a transição do estado φ_k para qualquer outro estado no intervalo de tempo $[t, t + \delta t]$ será dada por

$$P_k(t, t + \delta t) = \frac{\delta N_k}{N_k} = \frac{\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(t')}{\rho_{kk}(t)} = -\frac{\dot{\rho}_{kk}\delta t}{\rho_{kk}}, \quad (3.79)$$

onde a derivada $\dot{\rho}_{kk}$ foi calculada usando a fórmula

$$\dot{\rho}_{kk} \approx -\frac{\rho_{kk}(t') - \rho_{kk}(t)}{\delta t}.$$

Reescrevendo $\dot{\rho}_{kk}$, temos

$$\dot{\rho}_{kk} = \frac{d}{dt}(c_k^*c_k) = \dot{c}_k^*c_k + c_k^*\dot{c}_k = (c_k^*\dot{c}_k)^* + c_k^*\dot{c}_k = 2\Re(c_k^*\dot{c}_k). \quad (3.80)$$

Inserindo (3.78) em (3.80), obtemos

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{kk} &= 2\Re \left[c_k^* \left(- \sum_j c_j(t) \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right) \right] \\
&= -2\Re \sum_j c_k^*(t) c_j(t) \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right. \\
&= -2\Re \sum_j \rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right. \\
\dot{\rho}_{kk} &= -2\Re \sum_j \rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right. \quad (3.81)
\end{aligned}$$

Substituindo (3.81) em (3.79), obtemos

$$P_k(t, t + \delta t) = \frac{2\Re \left(\sum_j \rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right) \delta t}{\rho_{kk}}. \quad (3.82)$$

A Equação (3.82) mostra que a probabilidade do sistema saltar do estado φ_k para qualquer outro estado no intervalo de tempo $[t, t + \delta t]$ depende das probabilidades de todos os outros estados, ou seja,

$$P_k(t, t + \delta t) = \sum_j P_{kj}(t, t + \delta t).$$

Portanto, de acordo com (3.82), a probabilidade de transição entre o estado φ_k e o estado φ_j é dada por

$$P_{kj}(t, t + \delta t) = \frac{2\Re \left(\rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right) \delta t}{\rho_{kk}} \quad (3.83)$$

Uma transição entre os estados φ_k e φ_m será executada se

$$P_k^{(m-1)} < \xi < P_k^{(m)},$$

onde ξ é um número randômico sorteado entre 0 e 1 e $P_k^{(m)}$ é a soma das probabilidades dos primeiros m estados,

$$P_k^{(m)} = \sum_j^m P_{kj}.$$

Observe que (3.83) também depende das velocidades dos átomos:

$$P_{kj}(t, t + \delta t) = \frac{2\Re\left(\rho_{kj}\langle\varphi_k|\nabla_\alpha|\varphi_j\rangle\dot{\mathbf{R}}(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\int(E_j-E_k)dt}\right)\delta t}{\rho_{kk}}. \quad (3.84)$$

É importante notar que saltos que ocorrem na região proibida, ou seja, saltos que ocorrem na região em que a energia total do sistema é menor do que a energia necessária para realizar o salto são descartados pela dinâmica *surface hopping*. No entanto, este tipo de salto parece que ocorrem com bastante frequência devido ao fenômeno quântico de tunelamento. Não devemos esperar que uma teoria clássica seja capaz de capturar fenômenos quânticos.

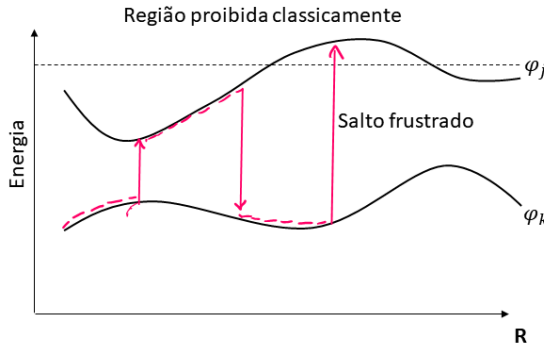


Figura 3.1 Representação esquemática da dinâmica de surface hopping entre duas superfícies de energia potencial (linhas pretas). A linha rosa indica a trajetória seguida pelo sistema. Inicialmente, o sistema se propaga na superfície φ_k . Após algum tempo, o sistema salta para a superfície φ_j e continua nesta superfície até que salta de volta para a superfície φ_k , de acordo com a equação (3.84). O terceiro salto é frustrado (proibido), pois cai em uma região em que a energia do sistema é menor do que a energia necessária para o salto.

Esta é uma das limitações do método.

Para que haja conservação da energia após a transição entre os estados, as velocidades dos núcleos, após o salto, devem ser reescaladas. Em geral, o reescalamento das velocidades se dá na direção do vetor de acoplamento diabático $\langle\varphi_k|\nabla_\alpha|\varphi_j\rangle$ (ver Equação (3.75)). Uma justificativa qualitativa para esta prática se deve ao fato de que as contribuições não adiabáticas às forças de Eherenfest se dá na direção do vetor de acoplamento não adiabático $\langle\varphi_k|\nabla_\alpha|\varphi_j\rangle$. As discontinuidades das velocidades nas transições entre as superfícies adiabáticas são consideradas como falhas do método de surface hopping. Em muitas situações físicas, transições diabáticas entre superfícies adiabáticas só ocorrem com separações relativamente pequenas entre superfícies de energia potencial. Portanto, o ajuste necessário das velocidades é relativamente pequeno.

3.10 DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

O princípio da ação mínima S , que é um postulado da mecânica clássica, afirma que a trajetória seguida por um sistema físico é aquela que minimiza o funcional da ação S , ou seja, que a ação dada por

$$S[\mathbf{R}(t)] = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t)] dt,$$

seja mínimo. \mathcal{L} representa a Lagrangiana do sistema de partículas definida por

$$\mathcal{L}[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t)] = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - E(\mathbf{R}), \quad (3.85)$$

onde \mathbf{R} representa o conjunto das coordenadas de todos átomos e \mathbf{R}_{α} representa as coordenadas do átomo α . O primeiro termo do lado direito de (3.85) representa a energia cinética do sistema de partículas e o segundo termo é a energia potencial do sistema devida às interações entre as partículas. Observe que a Lagrangiana é função de \mathbf{R} e $\dot{\mathbf{R}}$, ou seja, das posições das partículas e de suas respectivas velocidades. A Lagrangiana é assim definida para que se possa recuperar a segunda lei de Newton pela minimização do funcional da ação. O ponto estacionário do funcional da ação é obtido usando a Equação de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}}. \quad (3.86)$$

Isto significa que de todas as trajetórias possíveis que ligam os pontos $\mathbf{R}(t_1)$ e $\mathbf{R}(t_2)$, a trajetória seguida pelo sistema é aquela obtida resolvendo (3.86).

A ideia de Robert Car e Michelle Parrinello foi propor uma lagrangiana estendida escrita na forma

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 + \mu \langle \dot{\phi}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \dot{\phi}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle - \langle \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\ + [\text{restrição holonômica sobre os orbitais e núcleos}]. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Observe que \mathcal{L}_{CP} é função de $\mathbf{R}(t)$, $\dot{\mathbf{R}}(t)$, $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, $\dot{\phi}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e t , ou seja, $\mathcal{L}_{CP} = \mathcal{L}[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t), \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \dot{\phi}(\mathbf{r}; \mathbf{R}); t]$. O primeiro termo do lado direito de (3.87) representa a energia cinética nuclear. O segundo termo foi uma adição *ad hoc* e tem a função de propagar a

função de onda eletrônica. Este termo é, geralmente, chamado pelos físicos de energia eletrônica fictícia. O parâmetro μ é chamado de *massa fictícia* ou parâmetro de *adiabaticidade*, ou ainda de *parâmetro de inércia* e tem a função de manter a função de onda otimizada na superfície de Born-Oppenheimer durante sua propagação temporal. O terceiro termo representa a energia potencial do sistema. Podemos, adicionalmente, ter um termo de *restrição holonômica* sobre os núcleos e/ou sobre os orbitais $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Lembrando que *restrição holonômica* é uma relação entre as coordenadas (e possivelmente do tempo t) que pode ser expressa como $f(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, t) = 0$, onde os q 's são as coordenadas necessárias para descrever os sistemas.

O ponto estacionário do funcional da ação

$$S = \int \mathcal{L}[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t), \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \dot{\varphi}(\mathbf{r}; \mathbf{R}); t] dt$$

pode ser obtido com ajuda das equações de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \mathbf{R}} \quad \text{e} \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\varphi}^*} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \varphi^*}. \quad (3.88)$$

Inserindo (3.87) em (3.88), obteremos as equações de movimento da dinâmica molecular de Car-Parrinello:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\nabla_\alpha \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} [\text{restrição sobre os núcleos}].$$

$$\mu \ddot{\varphi}_i = -\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} [\text{restrição sobre os orbitais}].$$

Em geral, não adotamos nenhuma restrição nas movimentações nucleares. No entanto, com o objetivo de facilitar os cálculos, impomos uma restrição de ortonormalidade nas funções de onda eletrônicas, isto é, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Esta restrição pode ser implementada usando os multiplicadores de Lagrange:

$$\sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) = 0,$$

onde os Λ_{ij} representam os multiplicadores de Lagrange. Com esta restrição, a lagrangiana de Car-Parrinello é dada por

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha^2 + \mu \langle \dot{\varphi}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \dot{\varphi}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle - \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$$

$$+ \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}).$$

Usando as equações de Euler-Lagrange para minimizar o funcional da ação dessa nova lagrangiana,

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\nabla_\alpha \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \widehat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (3.89)$$

$$\mu \ddot{\varphi}_i = -\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \widehat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle. \quad (3.90)$$

Por razões de dimensionalidade, a massa fictícia tem unidade de energia vezes o tempo ao quadrado, isto é, $\text{hartree} \times \text{atu}^2$, onde atu significa unidades atômicas de tempo. Uma unidade atômica de tempo equivale a 0.02418884326505 fs e é definida por

$$E_h = h\nu = \hbar\omega = \frac{\hbar}{T}$$

ou

$$T = \frac{\hbar}{E_h} = \frac{1.0545718 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4.359744650 \times 10^{-18} \text{ J}} = 2.41888432605 \times 10^{-17} \text{ s},$$

onde $\hbar = h/2\pi$, E_h é a energia em hartree e T é a unidade de tempo. As equações (3.89) e (3.90) são as equações fundamentais da dinâmica molecular de Car-Parrinello.

3.10.1 Teorema de Hellman-Feymann

Podemos usar a fórmula (1.102) para calcular as forças sobre os átomos usando, por exemplo, o método das diferenças finitas centradas. Mas, o cálculo numérico de (1.102) é computacionalmente caro e não acurados o suficiente para a simulação de dinâmica molecular. Uma melhor opção seria usar o teorema de *Hellman-Feymann*.

Considere um conjunto de funções de onda $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ ortonormais, ou seja,

$$\langle \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.91)$$

Derivando (3.91) em relação às posições nucleares \mathbf{R} , obtemos

$$\nabla_{\mathbf{R}} \langle \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = 0$$

$$\langle \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = 0$$

$$\langle \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = -\langle \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \quad (3.92)$$

Agora, para o caso em que $i = j$, podemos escrever

$$\langle \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = -\langle \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \varphi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \quad (3.93)$$

Este resultado mostra que o conjugado hermitiano do operador diferencial $\nabla_{\mathbf{R}}$ é $-\nabla_{\mathbf{R}}$. Usando (3.92) em (3.89), temos

$$\begin{aligned}
M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha &= -\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\
&= -[\langle \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\
&\quad + \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\
&\quad + \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle] \\
&= -[E \langle \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle + \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\
&\quad + E^* \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle] \\
&= -[E (\langle \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle - \langle \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle) \\
&\quad + \langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle] \\
&= -\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle,
\end{aligned}$$

onde \mathbf{R}_α representa as coordenadas do núcleo α e o operador $\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é hermitiano e, portanto, os seus autovalores são reais, ou seja, $E = E^*$. Em resumo, o teorema de Hellmann-Feynman diz que a força sobre o átomo α pode ser calculada por

$$\mathbf{F}_\alpha = M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle. \quad (3.94)$$

No entanto, este teorema só se aplica de modo exato quando $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ for a função de onda verdadeira ou uma função de onda estacionária, como a função de onda Hartree-Fock, por exemplo, se um conjunto de funções de base completo for usado. Como, na prática, o conjunto de funções de base nunca é completo, então temos que avaliar os termos adicionais $\langle \nabla_\alpha \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$ e $\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_\alpha \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$, explicitamente. Neste caso, suponha, por exemplo, que φ tenha sido obtida por um determinante de Slater $\varphi = 1/\sqrt{n!} |\phi_i|$, onde ϕ_i 's representam os orbitais moleculares. Estes orbitais são, geralmente, expandidos em termos de funções de base, ou seja,

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} g_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha). \quad (3.95)$$

As funções de base ϕ_i podem depender, explicitamente, das coordenadas nucleares, como é o caso das funções de base centradas nas coordenadas $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ dos átomos. Neste caso, os coeficientes c_{ij} carregam uma dependência implícita das coordenadas $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ dos átomos. Isto significa que devemos esperar duas novas contribuições adicionais às forças logo de início, ou seja,

$$\nabla \phi_i = \sum_{\mu} (\nabla_{\mathbf{R}} c_{i\mu}) g_{\mu}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \sum_j c_{ij} \nabla_{\mathbf{R}} g_{\mu}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_\alpha\}).$$

Agora, inserindo a expansão (3.95) em (3.89), obtemos, além da força de Hellmann-Feynman, duas outras forças

$$F_{\alpha}^{IBS} = - \sum_{i\mu\nu} (\langle \nabla_{\alpha} g_{\mu} | \hat{\mathcal{H}}_e^{NSC} - \varepsilon_i | g_{\nu} \rangle + \langle g_{\mu} | \hat{\mathcal{H}}_e^{NSC} - \varepsilon_i | \nabla_{\alpha} g_{\nu} \rangle) \quad (3.96)$$

e

$$F_{\alpha}^{NSC} = -\nabla_{\alpha} \int \rho(\mathbf{r}) (\hat{V}^{SCF} - \hat{V}^{NSCF}) d\mathbf{r} = - \int \nabla_{\alpha} \rho(\mathbf{r}) (\hat{V}^{SCF} - \hat{V}^{NSCF}) d\mathbf{r}, \quad (3.97)$$

onde F_{α}^{IBS} e F_{α}^{NSC} representam, respectivamente, as forças devidas a incompleteza das funções de base e a falta de convergência do operador da energia potencial. Como veremos, no próximo capítulo, \hat{V} depende da densidade eletrônica, a qual depende da função de onda. Se a função de onda é incompleta, então o operador da energia potencial também fica incompleto. A componente F_{α}^{IBS} também é chamada de força da *incompleteza da função de onda* (IBS do Inglês), *força da função de onda* ou *força de Pulay*. Portanto, quando o conjunto de funções de base é incompleto, a força sobre o átomo α pode ser decomposta como

$$\mathbf{F}_{\alpha} = \mathbf{F}_{\alpha}^{HF} + \mathbf{F}_{\alpha}^{IBS} + \mathbf{F}_{\alpha}^{NSC}.$$

A força $\mathbf{F}_{\alpha}^{NSC}$ desaparece se a autoconsistência for atingida exatamente. Se o conjunto de funções de base for completo, então a força $\mathbf{F}_{\alpha}^{IBS}$ também desaparece. No caso de usarmos ondas planas como funções de base, como elas não dependem das posições dos átomos, pois são sem origem, então as forças de Pulay desaparecem, mesmo se usarmos um conjunto limitado de ondas planas. É claro que o número de funções de ondas deve se manter constante durante a simulação. Se o número de ondas planas variar durante a simulação, como é o caso do ensemble NPT, então devemos incluir correções devido as forças de Pulay. Outra vantagem das ondas planas é que não existe o erro devido a superposição das funções de base (BSSE), pois as ondas planas, por ser sem origem, distribuem-se uniformemente por todo o espaço da caixa de simulação. No entanto, quando usamos funções de base centradas nos átomos, como as funções gaussianas, por exemplo, devemos incluir as correções das forças de Pulay explicitamente nos cálculos.

As forças $\mathbf{F}_{\alpha}^{NSC}$ só desaparecem se a autoconsistência for atingida e o conjunto de funções de base for completo. A autoconsistência pode ser feita tão pequena quanto desejarmos, mas sempre haverá uma força residual. No caso das dinâmicas de Car-Parrinello e Ehrenfest, a função de onda é minimizada uma única vez e depois é propaganda durante a simulação. Portanto, as forças devido à falta de consistência $\mathbf{F}_{\alpha}^{NSC}$ se torna irrelevante nestas dinâmicas. Já na dinâmica de Born-Oppenheimer, a função de onda é minimizada a cada novo passo. Então, as forças $\mathbf{F}_{\alpha}^{NSC}$ se tornam relevantes e devem ser incluídas nos cálculos das forças.

3.10.2 Car-Parrinello dentro do formalismo de KS

Nosso próximo objetivo é desenvolver o primeiro termo do lado direito da Equação (3.90) dentro do formalismo de Khon-Sham. A energia do sistema no formalismo de Khon-sham é dada por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.98)$$

Na Equação (3.98), $E[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da densidade da energia; $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da densidade da energia cinética para um sistema não interagente; $J[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da densidade da energia clássica de Coulomb; $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da densidade da energia não clássica, ou seja, a energia de troca e correlação; $E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ é funcional da densidade da energia devido ao potencial externo $v(\mathbf{r})$. Reescrevendo a densidade de probabilidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ em termos dos orbitais, na Equação (3.98), temos

$$\begin{aligned} E[\varphi(\mathbf{r})] &= \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \\ &\quad + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) v_{xc}(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \end{aligned}$$

\mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 representam as coordenadas dos elétrons 1 e 2, respectivamente. Esta Equação pode ser escrita de modo simplificado usando a notação de Dirac:

$$E[\varphi(\mathbf{r})] = \sum_i^N \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij|ij \rangle + \sum_i^N \langle i|v_{xc}|i \rangle + \sum_i^N \langle i|v|i \rangle,$$

onde definimos

$$\langle i|h|i \rangle \equiv \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$\langle ij|ij \rangle \equiv \iint \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$\langle i|v_{xc}|i \rangle \equiv \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) v_{xc}(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$\langle i|v|i\rangle \equiv \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1.$$

Derivando este funcional em relação a φ_i^* , obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\varphi(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_i^*} &= h|i\rangle + \sum_j^N \langle j|i\rangle + v_{xc}|i\rangle + v|i\rangle = \left[h + \sum_j^N \left\langle j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| j \right\rangle + v_{xc} + v \right] |i\rangle \\ &= \mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|i\rangle. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\frac{\delta E[\varphi(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_i^*} = \mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\varphi_i\rangle, \quad (3.99)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é o operador monoelétrônico de Khon-Sham dado por

$$\mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = h + \sum_j^N \left\langle j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| j \right\rangle + v_{xc} + v = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}).$$

Usando (3.99) em (3.90), obtemos a Equação para a movimentação da função de onda eletrônica dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade:

$$\mu \ddot{\varphi}_i = -\mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\varphi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (3.100)$$

As equações (3.94) e (3.100), isto é,

$$\begin{cases} \mu \ddot{\varphi}_i = -\mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\varphi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ \mathbf{F}_\alpha = M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\langle \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_\alpha \mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \end{cases}$$

são as equações geralmente usadas nas implementações da dinâmica molecular de Car-Parri-nello.

Note que se a massa fictícia μ for nula, então a Equação (3.100) reduz-se às equações monoelétrônicas de Hartree-Fock:

$$\mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\varphi_i\rangle = \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}),$$

ou seja, o método de Car-Parrinello pode ser visto como um método de otimização da função de onda.

Usando o algoritmo de Verlet, Equação (1.88), podemos obter uma equação para a movimentação dos orbitais:

$$|\tilde{\varphi}_i(t + \delta t)\rangle = 2|\varphi_i(t)\rangle - |\varphi_i(t - \delta t)\rangle + \frac{F_{\varphi_i}}{\mu}(\delta t)^2, \quad (3.101)$$

onde $|\tilde{\varphi}_i(t + \delta t)\rangle$ é a função de onda eletrônica no instante $t + \delta t$ e F_{φ_i} é força no orbital φ_i no instante t . Usando (3.100) em (3.101), obtemos

$$|\tilde{\varphi}_i(t + \delta t)\rangle = 2|\varphi_i(t)\rangle - |\varphi_i(t - \delta t)\rangle + \frac{(-\mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\varphi_i\rangle)}{\mu}(\delta t)^2, \quad (3.102)$$

onde $-\mathcal{H}_e^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{R})(\mathbf{r}, \mathbf{R})|\varphi_i\rangle$ representa a força no orbital i dada no tempo t sem a restrição da ortonormalidade. Os orbitais $|\tilde{\varphi}_i(t + \delta t)\rangle$ preditos devem ser corrigidos devido à restrição da ortonormalidade, ou seja,

$$|\varphi_i(t + \delta t)\rangle = |\tilde{\varphi}_i(t + \delta t)\rangle + \sum_j \chi_{ij} |\varphi_j(t)\rangle, \quad (3.103)$$

onde a matriz $\chi_{ij} = ((\delta t)^2/\mu)\Lambda_{ij}$ contém os multiplicadores desconhecidos de Lagrange devido à imposição da restrição da ortonormalidade sobre os orbitais $|\tilde{\varphi}_i(t + \delta t)\rangle$. Substituindo (3.103) em $\langle \varphi_i(t + \delta t) | \varphi_j(t + \delta t) \rangle = \delta_{ij}$, obtemos

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_i(t + \delta t) | \varphi_j(t + \delta t) \rangle - \delta_{ij} = 0 \\ & \langle \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | + \sum_j \langle \varphi_j(t) | \chi_{ji}^\dagger | \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) \rangle + \sum_k \chi_{lk} | \varphi_k(t) \rangle \rangle - \delta_{ij} = 0 \\ & \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle + \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \sum_k \chi_{lk} | \varphi_k(t) \rangle \rangle + \langle \sum_j \langle \varphi_j(t) | \chi_{ji}^\dagger | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle \rangle \\ & + \langle \sum_j \langle \varphi_j(t) | \chi_{ji}^\dagger | \sum_k \chi_{lk} | \varphi_k(t) \rangle \rangle - \delta_{ij} = 0 \\ & \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle + \sum_k \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \varphi_k(t) \rangle \chi_{lk} + \sum_j \langle \varphi_j(t) | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle \chi_{ji}^\dagger \\ & + \sum_{j,k} \langle \varphi_j(t) | \varphi_k(t) \rangle \chi_{ji}^\dagger \chi_{lk} - \delta_{ij} = 0. \end{aligned}$$

Definido

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle &\equiv A_{il} \\ \langle \varphi_j(t) | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle &\equiv B_{jl} \\ \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \varphi_k(t) \rangle &\equiv B_{ik}^\dagger \end{aligned} \quad (3.104)$$

$$\sum_{j,k} \langle \varphi_j(t) | \varphi_k(t) \rangle \chi_{ji}^\dagger \chi_{lk} = \sum_{j,k} \delta_{jk} \chi_{ji}^\dagger \chi_{lk} = \sum_j \chi_{ji}^\dagger \chi_{lj}.$$

Usando estas definições em

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle + \sum_k \langle \tilde{\varphi}_i(t + \delta t) | \varphi_k(t) \rangle \chi_{lk} + \sum_j \langle \varphi_j(t) | \tilde{\varphi}_l(t + \delta t) \rangle \chi_{ji}^\dagger \\ + \sum_{j,k} \langle \varphi_j(t) | \varphi_k(t) \rangle \chi_{ji}^\dagger \chi_{lk} - \delta_{ij} = 0 \end{aligned}$$

obtemos

$$A_{il} + \sum_k B_{ik}^\dagger \chi_{lk} + \sum_k \chi_{ji}^\dagger B_{jl} + \sum_j \chi_{ji}^\dagger \chi_{lj} - \delta_{ij} = 0$$

Temos que $\chi_{ji}^* = \chi_{ji}$, pois são reais e simétricos. Logo,

$$A_{il} + \sum_k B_{ik}^\dagger \chi_{kl}^\dagger + \sum_k \chi_{lj} B_{jl} + \sum_j \chi_{lj} \chi_{ji}^\dagger - \delta_{ij} = 0$$

Colocando esta Equação na forma de matriz, temos

$$\mathbf{A} + \mathbf{B}^\dagger \mathbf{X}^\dagger + \mathbf{X} \mathbf{B} + \mathbf{X} \mathbf{X}^\dagger - \mathbf{I} = \mathbf{0}.$$

Esta Equação pode ser resolvida usando o método do ponto fixo. Para isso, vamos somar e subtrair $2\mathbf{X}$, isto é,

$$2\mathbf{X} - 2\mathbf{X} + \mathbf{A} + \mathbf{B}^\dagger \mathbf{X}^\dagger + \mathbf{X} \mathbf{B} + \mathbf{X} \mathbf{X}^\dagger - \mathbf{I} = \mathbf{0}$$

$$2\mathbf{X} = 2\mathbf{X} - \mathbf{A} - \mathbf{B}^\dagger \mathbf{X}^\dagger - \mathbf{X} \mathbf{B} - \mathbf{X} \mathbf{X}^\dagger + \mathbf{I} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{X}_{n+1} = \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{A} + \mathbf{X}_n (\mathbf{I} - \mathbf{B}) + (\mathbf{I} - \mathbf{B}^\dagger) \mathbf{X}_n - \mathbf{X}_n^2].$$

O cálculo pode ser inicializado fazendo

$$\mathbf{X}_0 = \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{A}].$$

Com \mathbf{X}_0 calculamos (3.103). As matrizes \mathbf{A} e \mathbf{B} são calculadas usando as definições (3.104). Desse modo, em processo iterativo, obtemos uma nova matriz \mathbf{X} . O processo se repete até que se atinja uma convergência, que em geral é de 1×10^{-6} com um número de iterações que varia de 4 a 6. O cálculo das velocidades dos orbitais, as quais são necessárias para o cálculo das energias cinéticas fictícias, são calculadas usando a equação das velocidades do algoritmo de Verlet, ou seja,

$$|\dot{\varphi}_i(t)\rangle = \frac{|\varphi_i(t + \delta t)\rangle - |\varphi_i(t - \delta t)\rangle}{2\delta t}.$$

4 MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

4.1 MÉTODO DE HARTREE

Nosso objetivo, neste capítulo, é resolver a equação de Schrödinger eletrônica dentro da aproximação de Born-Oppenheimer e desprezando qualquer efeito relativístico. Esta equação, na sua versão independente do tempo, pode ser escrita como

$$\left[\sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}} \equiv \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.2)$$

é o operador hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ do sistema. Aqui, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ e $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ representam as coordenadas coletivas eletrônicas e nucleares, respectivamente. m representa a massa do elétron; \hbar é a constante de Planck dividida por 2π ; Z_α representa o número atômico do núcleo α e e representa a carga do elétron. O primeiro termo de (4.1) representa o operador para a energia cinética eletrônica; o segundo termo representa o operador para a energia de interação elétron-núcleo e o terceiro termo é o operador da energia de interação elétron-elétron. $\psi_i(\mathbf{r})$ representa a função de onda para o estado i do sistema. $E_i(\mathbf{R})$ é a energia do sistema para o estado $\psi_i(\mathbf{r})$, a qual depende parametricamente das posições nucleares \mathbf{R} . Em geral, usamos coordenadas atômicas na Equação (4.1), ou seja, fazemos $\hbar = m_e = 1/4\pi\epsilon_0 = e = 1$:

$$\left[\sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

Devido ao termo de interação elétron-elétron,

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

não podemos usar o método da separação de variáveis para resolvermos a Equação (4.1). Se desprezarmos este termo, então poderíamos escrever o hamiltoniano como uma soma de hamiltonianos monoelétrônicos:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(\mathbf{r}_i), \quad (4.4)$$

onde

$$\hat{h}_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}.$$

Neste caso, a função de estado pode ser escrita como um produto de funções monoelétrônicas, isto é, $\psi(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n)$. De acordo com o método da separação de variáveis para solução de equações diferenciais parciais, cada uma destas funções monoelétrônicas $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ satisfaz uma equação de autovalor:

$$\hat{h}_1\varphi_1(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1\varphi_1(\mathbf{r}_1)$$

$$\hat{h}_2\varphi_2(\mathbf{r}_2) = \epsilon_2\varphi_2(\mathbf{r}_2)$$

⋮

$$\hat{h}_n\varphi_n(\mathbf{r}_n) = \epsilon_n\varphi_n(\mathbf{r}_n).$$

Neste caso, a energia total $E_i(\mathbf{R})$ do sistema é dada por

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) &= \left[\sum_{i=1}^n \hat{h}_i(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n) \\ &= (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_n)\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n) = E\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n) \\ &= E\psi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Este resultado mostra que se desconsiderarmos o termo de interação elétron-elétron, então a energia total do sistema será dada por

$$E(\mathbf{R}) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_n.$$

Vale observar que neste tipo de cálculo os elétrons são tratados como *partículas independentes* e o processo *não é iterativo*, ou seja, a equação de Schrödinger é resolvida numa única etapa. Infelizmente, a interação elétron-elétron é muito importante para ser desprezada. Devemos, portanto, procurar uma solução para a equação de Schrödinger sem desprezar este termo.

Em 1927, Douglas Rayner Hartree (27/02/1897 – 12/02/1958), professor da universidade de Oxford, Inglaterra, teve a brilhante ideia de considerar o elétron se movendo sob a ação de um potencial médio formado pelos demais elétrons e os núcleos. Assim, estamos incluindo

de certo modo os efeitos das interações do elétron i com os demais elétrons. O elétron j que interage com o elétron i considerado pode ser descrito matematicamente como

$$\int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j.$$

O operador \hat{h}_i^H de Hartree para o elétron i pode, então, ser escrito como

$$\hat{h}_i^H = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{j \neq i}^n \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \right| \varphi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j. \quad (4.5)$$

$$\hat{h}_i^H = \hat{h}_i + \hat{V}(\mathbf{r}_i),$$

onde definimos,

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}$$

e

$$\begin{aligned} \hat{V}(\mathbf{r}_i) &= \sum_{j \neq i}^n \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \right| \varphi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = \int \sum_{j \neq i}^n \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_j \\ &= \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

com $\rho(\mathbf{r})$ dado por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^n |\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2.$$

O hamiltoniano total para os n elétrons pode, então, ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^H &= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{j \neq i}^n \int \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \right| \varphi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^H. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Como o hamiltoniano total foi escrito como uma soma de hamiltonianos monoelétrônicos, então a função de onda total pode ser escrita como um produto de funções de onda monoelétrônicas, ou seja,

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n). \quad (4.8)$$

Aqui, $\psi(\mathbf{r})$ representa a função de onda total do sistema e \mathbf{r} representa as coordenadas de todos os elétrons. De acordo com o método da separação de variáveis, esta aproximação leva a um conjunto de equações monoelétrônicas:

$$\begin{aligned}
\hat{h}_1^H |\varphi_1(\mathbf{r}_1)\rangle &= \varepsilon_1 |\varphi_1(\mathbf{r}_1)\rangle \\
\hat{h}_2^H |\varphi_2(\mathbf{r}_2)\rangle &= \varepsilon_2 |\varphi_2(\mathbf{r}_2)\rangle \\
\hat{h}_3^H |\varphi_3(\mathbf{r}_3)\rangle &= \varepsilon_3 |\varphi_3(\mathbf{r}_3)\rangle \\
&\vdots \\
\hat{h}_n^H |\varphi_n(\mathbf{r}_n)\rangle &= \varepsilon_n |\varphi_n(\mathbf{r}_n)\rangle.
\end{aligned} \tag{4.9}$$

A energia total do sistema é dada por

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_n.$$

As energias dos orbitais são calculadas como

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i &= \langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) | \hat{h}_i^H | \varphi_i(\mathbf{r}_i) \rangle \\
&= \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_j \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle \\
&= \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle - \sum_{\alpha}^N \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \left| \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle \\
&\quad + \sum_{j \neq i}^n \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \right\rangle
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i &= - \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left| \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i - \sum_{\alpha}^N \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_i) Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} d\mathbf{r}_i \\
&\quad + \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_i) \rho_{n-i}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_i.
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Aqui, $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ representa a densidade eletrônica do elétron i e $\rho_{n-i}(\mathbf{r})$ representa a densidade eletrônica devido aos $n - i$ elétrons, ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^n |\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2.$$

O primeiro termo do lado direito de (4.10) representa a energia cinética do elétron i ; o segundo termo é a energia potencial de interação do elétron i com os núcleos; o terceiro termo é a energia de interação do elétron i com os outros $n - 1$ elétrons.

Devido ao potencial de Hartree, expressão (4.6), o processo agora é iterativo, pois o potencial de Hartree depende de todos os outros orbitais. Nas soluções das equações monoeletrônicas de Hartree, iniciamos o processo chutando funções de ondas para todos os orbitais ocupados. Com essas funções iniciais construímos o potencial de Hartree. Em seguida, resolvemos as equações monoeletrônicas e usamos os novos orbitais obtidos para construir um potencial

de Hartree melhor. Com o novo potencial de Hartree, resolvemos novamente as equações de Hartree (4.9) para obter orbitais monoelétrônicos melhores. O procedimento se repete até atingir algum critério de convergência, que pode ser, por exemplo, até que a diferença de densidade $\rho(\mathbf{r})$ entre dois ciclos consecutivos similares dentro de certo limite preestabelecido.

No método de Hartree, os elétrons são completamente descorrelacionados, ou seja, o movimento do elétron 1 é independente dos outros $n - 1$ elétrons. Para ver isso, considere a Equação

$$\begin{aligned} |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n &= |\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &= |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots |\varphi_n(\mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_n. \end{aligned}$$

Vemos, nesta Equação, que a probabilidade de encontrarmos o elétron 1 na posição \mathbf{r}_1 é independente das posições dos outros elétrons. Outro fato é que os elétrons são distinguíveis, pois a função de onda de Hartree é construída como um produto de funções monoelétrônicas, ou seja,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n).$$

Neste caso, sabemos que o elétron 1 está no orbital $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$, o elétron 2 está no orbital $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$ etc. Outro fato que também depõem contra a função de onda de Hartree é o fato de que ela não é antissimétrica, ou seja, a função de onda não muda de sinal quando permutamos as posições de dois elétrons: $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$.

4.2 MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Em 1930, Vladimir Aleksandrovich Fock (São Petersburgo, 22/12/1898 – 27/12/1974), melhorou o método de Hartree usando uma função de onda melhor, ou seja, usando uma função de onda antissimétrica. Este novo procedimento ficou conhecido como *método de Hartree-Fock*.

4.2.1 Função de onda antissimétrica e determinante de Slater

Como vimos anteriormente, a função de onda proposta por Hartree não obedecia ao *princípio da exclusão de Pauli*. Este princípio, proposto por **Wolfgang Pauli**, em 1925, afirma que duas partículas fermiônicas idênticas não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, ou seja, *a função de onda de um sistema composto por dois férmions idênticos*

deve ser antissimétrica. Matematicamente, isto significa que ao se permutar as coordenadas de dois férmions idênticos de um sistema, a função de onda deve mudar de sinal, ou seja,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1).$$

Vimos que o ansatz de Hartree para a função de onda de um sistema de duas partículas, por exemplo, é dado pelo produto de duas funções monoelétrônicas: $\psi(\chi_1, \chi_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)$. Daqui em diante, vamos usar a letra grega χ para representar spin-orbitais e a letra \mathbf{x} para representar as coordenadas espaciais e de spins das partículas de um sistema. Quando nos referirmos somente às coordenadas espaciais, usaremos a letra \mathbf{r} . Assim, χ_1 representa o spin-orbital da partícula 1 e $\mathbf{x}_1 = (\mathbf{r}_1, s_1)$ representa as coordenadas espaciais e de spin da partícula 1. Mas, pelo princípio da indistinguibilidade, partículas como os elétrons são indistinguíveis. Na mecânica clássica, mesmo partículas idênticas podem ser distinguíveis, pois podemos seguir as suas trajetórias. No entanto, na mecânica quântica não podemos seguir as trajetórias das partículas, devido ao princípio da incerteza, e, portanto, partículas idênticas são indistinguíveis. Neste caso, o produto de Hartree poderia também ser escrito como

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1),$$

ou seja, permutando as coordenadas das partículas 1 e 2. Esta função seria igualmente válida pelo princípio da indistinguibilidade. Contudo, este novo produto de Hartree também não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli. Matematicamente, poderíamos construir uma função de onda antissimétrica combinando linearmente estas duas funções:

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)].$$

O coeficiente $1/\sqrt{2!}$ é a constante de normalização da função de onda. Esta combinação linear pode ser representada mnemonicamente na forma de um determinante:

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}.$$

Este determinante é conhecido como *determinante de Slater*. Para um sistema com n partículas, a função de onda pode ser obtida usando o determinante de Slater da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_1(\mathbf{x}_n) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_2(\mathbf{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(\mathbf{x}_1) & \chi_n(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\chi_3(\mathbf{x}_3) \dots \chi_n(\mathbf{x}_n)). \end{aligned}$$

\mathcal{P}_i é o operador de permutação que permuta os índices das coordenadas \mathbf{x}_i . O sobrescrito p_i representa o número de operações de permutações que devemos fazer para restaurar a sequência original dos índices das coordenadas \mathbf{x}_i . Por exemplo, para o produto $\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\chi_3(\mathbf{x}_3)$, $p_i = 0$, pois os índices \mathbf{x}_i já estão na sequência correta. Para o produto $\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_3)\chi_3(\mathbf{x}_2)$, $p_i = 1$, pois precisamos fazer uma operação de permutação para restaurar a sequência correta, isto é, 1,2,3. Para o produto $\chi_1(\mathbf{x}_3)\chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_3(\mathbf{x}_2)$, $p_i = 2$, pois precisamos realizar duas operações de permutação para restaurar a sequência correta que é 1,2,3. Como exemplo, vamos obter a função de onda $\psi(\chi_1, \chi_2, \chi_3)$ para um sistema de três elétrons usando o determinante de Slater.

$$\begin{aligned}\psi(\chi_1, \chi_2, \chi_3) &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_3(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \chi_3(\mathbf{x}_2) \\ \chi_1(\mathbf{x}_3) & \chi_2(\mathbf{x}_3) & \chi_3(\mathbf{x}_3) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3!}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\chi_3(\mathbf{x}_3) - \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_3)\chi_3(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_3(\mathbf{x}_3) \\ &\quad + \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_3)\chi_3(\mathbf{x}_1) + \chi_1(\mathbf{x}_3)\chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_3(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_3)\chi_2(\mathbf{x}_2)\chi_3(\mathbf{x}_1)].\end{aligned}$$

Observe que o número de parcelas do determinante é dado por $n!$, onde n é o número de elétrons. No nosso exemplo, temos $3! = 6$ que é o número de parcelas da função de onda. Como pode ser facilmente verificado, esta função de onda é antissimétrica em relação a permutação das coordenadas de dois elétrons.

4.2.2 A função de onda de Slater é normalizada

Se os spin-orbitais χ forem ortonormais, então a função de onda obtida usando o determinante de Slater é normalizada. De fato,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^n (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \right| \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_j^n (-1)^{p_j} \mathcal{P}_j(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \right\rangle$$

Como os spins-orbitais χ 's são ortogonais, por definição, então as permutações que ocorrem no vetor *bra*, $\langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n) |$, devem ser iguais as permutações que ocorrem nos spins-orbitais $|\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)\rangle$. Portanto, a paridade das permutações é igual tanto do lado esquerdo quanto do lado direito, ou seja, $(-1)^{p_i} \rightarrow (-1)^{2p_i} \rightarrow 1$. Agora, se fixarmos um spin orbital, os outros $(n - 1)$ spins-orbitais poderão permutar entre si, o que gerará $(n - 1)!$ permutações. Consequentemente, devemos ter

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{n!} [(n-1)! \langle \chi_1(\mathbf{x}_1) | \chi_1(\mathbf{x}_1) \rangle + (n-1)! \langle \chi_2(\mathbf{x}_2) | \chi_2(\mathbf{x}_2) \rangle + \cdots \\
&\quad + (n-1)! \langle \chi_n(\mathbf{x}_n) | \chi_n(\mathbf{x}_n) \rangle] \\
&= \frac{1}{n!} (n-1)! [\langle \chi_2(\mathbf{x}_2) | \chi_2(\mathbf{x}_2) \rangle + \langle \chi_2(\mathbf{x}_2) | \chi_2(\mathbf{x}_2) \rangle + \cdots + \langle \chi_n(\mathbf{x}_n) | \chi_n(\mathbf{x}_n) \rangle] \\
&= \frac{1}{n!} (n-1)! \left[\underbrace{1 + 1 + \cdots + 1}_{n \text{ vezes}} \right] = \frac{1}{n!} n(n-1)! = 1
\end{aligned}$$

Portanto, concluímos que a função de onda obtida como um determinante de Slater é normalizada.

4.2.3 Partição da densidade eletrônica

A função da densidade de probabilidade eletrônica, ou simplesmente densidade eletrônica, para uma função de onda antissimétrica é dada por

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i^n |\chi_i|^2 \quad (4.11)$$

De fato, considere uma função de onda $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ de n elétrons. Aqui, \mathbf{x}_i denota as coordenadas espaciais e de spin do elétron i . A probabilidade de encontrarmos o elétron i no elemento de volume $d\mathbf{r}_i$ e os outros elétrons em qualquer lugar do espaço é obtida integrando sobre as coordenadas de todos os outros $n-1$ elétrons, ou seja,

$$P = \left[\int \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_{i-1} d\mathbf{x}_{i+1} \cdots d\mathbf{x}_n \right] d\mathbf{x}_i.$$

Portanto, a expressão formada pelas integrais entre colchetes representa a função de distribuição da densidade eletrônica de probabilidade do elétron i , ou seja,

$$\rho_i(\mathbf{x}_i) = \int \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_{i-1} d\mathbf{x}_{i+1} \cdots d\mathbf{x}_n.$$

Agora, a probabilidade de qualquer elétron ocupar o elemento de volume $d\mathbf{r}$ é exatamente a soma de $\rho_i(\mathbf{x}_i)$ com $i = 1 \cdots n$, ou seja,

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^n \rho_i(\mathbf{x}) \\
&= n \times \int \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_n.
\end{aligned} \quad (4.12)$$

Como todos os elétrons são iguais, removemos o subscrito i de \mathbf{x}_i . Agora, usando uma função de onda antissimétrica, isto é,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)$$

e substituindo em (4.12), obtemos

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= n \left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n) \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n) \right. \right\rangle \\ &= \frac{n}{n!} \left[\chi_1^* \chi_1 \sum_{i \neq 1}^{(n-1)!} \mathcal{P}_i \langle \chi_2 \chi_3 \cdots \chi_n | \chi_2 \chi_3 \cdots \chi_n \rangle + \chi_2^* \chi_2 \sum_{i \neq 2}^{(n-1)!} \mathcal{P}_i \langle \chi_1 \chi_3 \cdots \chi_n | \chi_1 \chi_3 \cdots \chi_n \rangle \right. \\ &\quad + \chi_3^* \chi_3 \sum_{i \neq 3}^{(n-1)!} \mathcal{P}_i \langle \chi_1 \chi_2 \chi_4 \cdots \chi_n | \chi_1 \chi_2 \chi_4 \cdots \chi_n \rangle + \cdots \\ &\quad \left. + \chi_n^* \chi_n \sum_{i \neq n}^{(n-1)!} \mathcal{P}_i \langle \chi_1 \chi_2 \chi_4 \cdots \chi_{n-1} | \chi_1 \chi_2 \chi_4 \cdots \chi_{n-1} \rangle \right] \\ &= \frac{n}{n!} [(n-1)! \chi_1^* \chi_1 + (n-1)! \chi_2^* \chi_2 + (n-1)! \chi_3^* \chi_3 + \cdots + (n-1)! \chi_n^* \chi_n] \\ &= \frac{n!}{n!} (\chi_1^* \chi_1 + \chi_2^* \chi_2 + \chi_2^* \chi_2 + \cdots + \chi_n^* \chi_n) = \sum_i^n \chi_i^* \chi_i = \sum_i^n |\chi_i|^2. \end{aligned}$$

Portanto, se a função de onda puder ser escrita na forma de um determinate de Slater, então a densidade de cargas pode ser calculada como

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i^n |\chi_i(\mathbf{x}_i)|^2. \quad (4.13)$$

Para o caso específico em que o orbital for duplamente ocupado, então podemos escrever

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{n/2} |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2, \quad (4.14)$$

onde \mathbf{r} representa um ponto do espaço e \mathbf{r}_i as coordenadas espaciais da do elétron.

4.2.4 Formalismo matemático do método HF

Com o objetivo de simplificar a nossa notação, vamos separar o operador do hamiltoniano total $\hat{\mathcal{H}}$ dado, em unidades atômicas, por

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

em uma soma de dois operadores, ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{\mathcal{M}}_1 + \hat{\mathcal{M}}_2,$$

onde $\hat{\mathcal{M}}_1$ representa o operador de um elétron dado por

$$\hat{\mathcal{M}}_1 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i,$$

onde fizemos

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}.$$

$\hat{\mathcal{M}}_2$ representa o operador de dois elétrons dado por

$$\hat{\mathcal{M}}_2 = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \equiv \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}},$$

onde r_{ij} representa a distância do elétron i ao elétron j . A energia total do sistema, nesta nova notação, será dada por

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 + \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle \\ E &= \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Como já dito anteriormente, os elétrons são indistinguíveis. Como consequência deste fato, as integrais do tipo $\langle \psi | \hat{h}_i | \psi \rangle$ são iguais para todos os elétrons, isto é,

$$\langle \psi | \hat{h}_1 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{h}_2 | \psi \rangle = \dots = \langle \psi | \hat{h}_n | \psi \rangle.$$

Consequentemente, a primeira integral de (4.15) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 | \psi \rangle &= \langle \psi | \sum_{i=1}^n \hat{h}_i | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots + \hat{h}_n | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{h}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{h}_2 | \psi \rangle + \dots + \langle \psi | \hat{h}_n | \psi \rangle \\ &= n \cdot \langle \psi | \hat{h}_1 | \psi \rangle. \end{aligned}$$

Vale lembrar que o operador \hat{h}_1 só atua na função de onda do elétron 1. Nesse sentido, devemos ter $\mathcal{P}_i = \mathcal{P}_j$, onde \mathcal{P}_i representa a permutação dos orbitais monoelétrônicos *bra* e \mathcal{P}_j representa

a permutação dos orbitais *ket*. Se $\mathcal{P}_i \neq \mathcal{P}_j$, então a integral $\langle \psi | \hat{h}_1 | \psi \rangle$ será nula. Por exemplo, suponha que o elétron 1 permuta com o elétron 2 no vetor *ket* abaixo:

$$\langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \chi_3(\mathbf{x}_3) | \hat{h}_1 | \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1) \chi_3(\mathbf{x}_3) \rangle.$$

Como o operador \hat{h}_1 só atua nas coordenadas do elétron 1, então podemos escrever

$$\begin{aligned} & \langle \chi_1(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_2(\mathbf{x}_1) \rangle \overbrace{\langle \chi_2(\mathbf{x}_2) | \chi_1(\mathbf{x}_2) \rangle}^0 \langle \chi_3(\mathbf{x}_3) | \chi_3(\mathbf{x}_3) \rangle \\ &= \langle \chi_2(\mathbf{x}_2) | \hat{h}_1 | \chi_2(\mathbf{x}_1) \rangle \cdot 0 \cdot 1 \\ &= 0. \end{aligned}$$

Este resultado adveio do fato dos spin-orbitais serem ortonormalizados. Expandindo a primeira integral de (4.15) usando o determinante de Slater em termos dos spin-orbitais, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 | \psi \rangle &= n \cdot \langle \psi | \hat{h}_1 | \psi \rangle \\ &= n \left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^n (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \left| \hat{h}_1 \right| \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_j^n (-1)^{p_j} \mathcal{P}_j(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \right\rangle \\ &= n \frac{1}{n!} \sum_i^{n!} \sum_j^{n!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \langle \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) | \hat{h}_1 | \mathcal{P}_j(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \rangle \\ &= n \frac{1}{n!} \sum_i^{n!} (-1)^{2p_i} \langle \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) | \hat{h}_1 | \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \rangle \\ &= \frac{1}{(n-1)!} \sum_i^{n!} \langle \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) | \hat{h}_1 | \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \rangle \\ &= \frac{1}{(n-1)!} \{ (n-1)! \langle \chi_1(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_1(\mathbf{x}_1) \rangle + (n-1)! \langle \chi_2(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_2(\mathbf{x}_1) \rangle + \cdots \\ &\quad + (n-1)! \langle \chi_n(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_n(\mathbf{x}_1) \rangle \} \\ &= \frac{1}{(n-1)!} (n-1)! \{ \langle \chi_1(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_1(\mathbf{x}_1) \rangle + \langle \chi_2(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_2(\mathbf{x}_1) \rangle + \cdots + \langle \chi_n(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_n(\mathbf{x}_1) \rangle \} \\ &= \sum_a^n \langle \chi_a(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_a(\mathbf{x}_1) \rangle. \end{aligned}$$

Ao fixar um elétron na sexta linha da Equação anterior, ainda podemos permutar os outros $(n-1)$ elétrons restantes, o que nos dá $(n-1)!$ termos. Daí a presença do fator $(n-1)!$ que multiplica cada parcela da sexta linha. Consequentemente, a primeira integral pode ser escrita como

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 | \psi \rangle = \sum_a^n \langle \chi_a(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_a(\mathbf{x}_1) \rangle.$$

Com o objetivo de simplificar a notação, vamos denotar o lado direito desta Equação simplesmente por $\sum_a^n \langle a | \hat{h} | a \rangle$, ou seja,

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 | \psi \rangle = \sum_a^n \langle \chi_a(\mathbf{x}_1) | \hat{h}_1 | \chi_a(\mathbf{x}_1) \rangle \equiv \sum_a^n \langle a | \hat{h} | a \rangle. \quad (4.16)$$

Antes de analisarmos as integrais de dois elétrons, vamos revisar a seguinte regra de contagem: suponha que você tenha n objetos e deseja forma grupos com k objetos. Quantos grupos podem ser formados usando os n objetos? A contagem destes grupos é dada pela fórmula binomial

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k! (n - k)!}.$$

Usando a fórmula binomial para calcular o número de integrais de dois elétrons, obtemos

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \dots \right| \psi \right\rangle = \frac{n(n-1)}{2!} \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle.$$

Agora, usando a função de onda dada pelo determinante de Slater,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)),$$

obtemos

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle &= \frac{n(n-1)}{2!} \left\langle \psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi \right\rangle \\ &= \frac{n(n-1)}{2!} \left\langle \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^{n!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \right\rangle \\ &= \frac{n(n-1)}{2!} \frac{1}{n!} \sum_i^{n!} \sum_j^{n!} (-1)^{p_i} \left\langle \mathcal{P}_i(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (-1)^{p_j} \mathcal{P}_j(\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_n(\mathbf{x}_n)) \right\rangle. \end{aligned}$$

O operador $1/r_{12}$ afeta somente os elétrons 1 e 2. Os demais elétrons têm que sofrer a mesma permutação, se não a integral zera. Isto nos deixa $(n-2)!$ permutações possíveis. Se fixarmos \mathcal{P}_i , temos duas possibilidades para \mathcal{P}_j , ou seja, suponhamos, por exemplo, que $p_i = 0$. Isto é, que os elétrons 1 e 2 não foram permutados no vetor *bra*. Temos duas possibilidades para o vetor *ket*:

$$\langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) | \begin{cases} |\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle & p_i = 0 \\ |\chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1)\rangle & p_i = 1 \end{cases}$$

Denotando $\chi_1(\mathbf{x}_1)$ por $\chi_a(1)$ e $\chi_2(\mathbf{x}_2)$ por $\chi_b(2)$ e usando estes resultados na avaliação das integrais de dois elétrons, obtemos

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle &= \frac{n(n-1)(n-2)!}{2!} \frac{1}{n!} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle.
\end{aligned}$$

Consequentemente, as integrais de dois elétrons podem ser escritas em termos dos spin-orbitais como

$$\begin{aligned}
&\langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \left[\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle - \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle - \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle].
\end{aligned}$$

Na última linha, fizemos uso da convenção de notação

$$\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle \equiv \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle.$$

Podemos simplificar ainda mais a notação, fazendo $\chi_a \equiv a$ e $\chi_b \equiv b$:

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle].
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Se o conjunto dos spin-orbitais $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n\}$ forem conhecidos, podemos calcular a energia E total do sistema usando (4.16) e (4.17), ou seja,

$$\begin{aligned}
E &= \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 + \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle \\
E &= \sum_a^n \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle].
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Observe que em (4.18) não temos o problema da *auto-interação*, pois se o elétron 2 for o elétron 1, então $\langle \chi_a(1) \chi_b(1) | \chi_a(1) \chi_b(1) \rangle = \langle \chi_a(1) \chi_b(1) | \chi_b(1) \chi_a(1) \rangle$ e teremos $\langle \psi | \hat{\mathcal{M}}_2 | \psi \rangle = 0$. O problema de (4.18) é que não conhecemos os spin-orbitais. Este problema pode ser contornado usando o *teorema variacional*.

Usando o teorema variacional, podemos minimizar a Equação (4.18) sujeita a restrição de ortonormalidade dos spin-orbitais $\{\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n\}$ dada por

$$\sum_a^n \sum_b^n \varepsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}),$$

onde ε_{ab} 's representam os multiplicadores indeterminados de Lagrange. Com esta restrição, vamos construir um novo funcional dado por

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_a^n \sum_b^n \varepsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}).$$

Agora, com a ajuda de (4.18), podemos expandindo $E[\chi]$ em termos dos spin-orbitais, ou seja,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\chi] = & \sum_a^n \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \left[\langle \chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b \chi_a \rangle \right] \\ & - \sum_a^n \sum_b^n \varepsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}). \end{aligned}$$

Minimizando este funcional em relação ao spin-orbital $\langle \chi_a |$ e igualando a zero, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}[\chi]}{\delta \chi_a^*} = & \frac{\delta}{\delta \chi_a^*} \left\{ \sum_a^n \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \left[\langle \chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b \chi_a \rangle \right] \right. \\ & \left. - \sum_a^n \sum_b^n \varepsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \right\} = 0, \\ & \hat{h} | \chi_a(1) \rangle + \sum_{b=1}^n \left[\langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle - \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle \right] \\ & - \sum_b^n \varepsilon_{ab} | \chi_b(1) \rangle = 0 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Observe que em (4.19) o fator 1/2 desaparece. Isto se deve ao fato dos elétrons serem indistinguíveis e o elétron 1 pode ser permutado com o elétron 2, ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \chi_a^*(1)} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \left[\langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle - \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle \right] \right\} \\ = \frac{1}{2} \sum_{b=1}^n \left[2 \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle - 2 \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle \right] \\ = \sum_{b=1}^n \left[\langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle - \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle \right]. \end{aligned}$$

Por exemplo, seja um sistema de dois elétrons. Neste caso, teríamos

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \left[\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle - \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \chi_1(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_1(2) \right\rangle - \left\langle \chi_1(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_1(2) \right\rangle \right. \\
&+ \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \right\rangle - \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_1(2) \right\rangle \\
&+ \left\langle \chi_2(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_1(2) \right\rangle - \left\langle \chi_2(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \right\rangle \\
&+ \left. \left\langle \chi_2(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_2(2) \right\rangle - \left\langle \chi_2(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_2(2) \right\rangle \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \right\rangle - \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_1(2) \right\rangle \right. \\
&+ \left. \left\langle \chi_2(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_1(2) \right\rangle - \left\langle \chi_2(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \right\rangle \right\}
\end{aligned}$$

Como os elétrons são indistinguíveis, então podemos permutar o elétron 1 com o elétron 2 de tal modo que

$$\begin{aligned}
& \left\langle \chi_2(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_1(2) \right\rangle - \left\langle \chi_2(1) \chi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \right\rangle \\
&= \left\langle \chi_2(\text{2}) \chi_1(\text{1}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(\text{2}) \chi_1(\text{1}) \right\rangle - \left\langle \chi_2(\text{2}) \chi_1(\text{1}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(\text{2}) \chi_2(\text{1}) \right\rangle.
\end{aligned}$$

Portanto, devemos ter

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \left[\left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) \right\rangle - \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \left\{ 2 \left[\left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \right\rangle - \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_1(2) \right\rangle \right] \right\} \\
&= \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(1) \chi_2(2) \right\rangle - \left\langle \chi_1(1) \chi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_2(1) \chi_1(2) \right\rangle.
\end{aligned}$$

Definindo o *operador de Coulomb* do elétron 1 por

$$\hat{J}|\chi_a(1)\rangle = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle |\chi_a(1)\rangle$$

e o *operador de troca* do elétron 1 por

$$\hat{K}|\chi_a(1)\rangle = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle |\chi_b(1)\rangle,$$

podemos reescrever (4.19) da seguinte maneira:

$$\hat{h}|\chi_a(1)\rangle + \left\{ \sum_{b=1}^n [\hat{J}(1) - \hat{K}(1)] \right\} |\chi_a(1)\rangle - \sum_b^n \varepsilon_{ab} |\chi_b(1)\rangle = 0$$

$$\left\{ \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^n [\hat{J}(1) - \hat{K}(1)] \right\} |\chi_a(1)\rangle - \sum_b^n \varepsilon_{ab} |\chi_b(1)\rangle = 0 \quad (4.20)$$

Definindo o operador de **Fock** por

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^n [\hat{J}(1) - \hat{K}(1)], \quad (4.21)$$

podemos reescrever (4.20) como segue:

$$\hat{\mathcal{F}}_a |\chi_a(1)\rangle = \sum_b^n \varepsilon_{ba} |\chi_b(1)\rangle. \quad (4.22)$$

A Equação (4.22) não é uma equação de autovalor, pois o lado direito é uma combinação linear dos n spin-orbitais. Expandindo (4.22), obtemos:

$$\hat{\mathcal{F}}|\chi_1\rangle = \varepsilon_{11}|\chi_1\rangle + \varepsilon_{21}|\chi_2\rangle + \varepsilon_{31}|\chi_3\rangle + \cdots + \varepsilon_{n1}|\chi_n\rangle$$

$$\hat{\mathcal{F}}|\chi_2\rangle = \varepsilon_{12}|\chi_1\rangle + \varepsilon_{22}|\chi_2\rangle + \varepsilon_{32}|\chi_3\rangle + \cdots + \varepsilon_{n2}|\chi_n\rangle$$

\vdots

$$\hat{\mathcal{F}}|\chi_n\rangle = \varepsilon_{1n}|\chi_1\rangle + \varepsilon_{2n}|\chi_2\rangle + \varepsilon_{3n}|\chi_3\rangle + \cdots + \varepsilon_{nn}|\chi_n\rangle$$

Este sistema de equações pode ser escrito na forma matricial. Denotando $\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n)$ como um vetor linha, temos

$$\hat{\mathcal{F}}(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \cdots & \varepsilon_{2n} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \cdots & \varepsilon_{3n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{n2} & \cdots & \varepsilon_{nn} \end{pmatrix}$$

ou

$$\hat{\mathcal{F}}\chi = \chi\mathcal{E} \quad (4.23)$$

Agora, suponha que \mathbf{U} seja uma matriz unitária, isto é, uma matriz que preserva a ortonormalidade. Mais especificamente, uma matriz que obedece à seguinte relação:

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{1}.$$

Usando o teorema de *Binet*, o qual afirma que $\det(\mathbf{AB}) = \det\mathbf{A} \cdot \det\mathbf{B}$, onde \mathbf{A} e \mathbf{B} são matrizes quadradas, temos que

$$\det(\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U}) = \det(\mathbf{U}^\dagger)\det(\mathbf{U}) = [\det(\mathbf{U})]^* \det(\mathbf{U}) = |\det(\mathbf{U})|^2 = 1.$$

Aqui, usamos a propriedade dos determinantes que diz que o determinante de uma matriz é igual ao determinante da sua transposta (teorema de *Binet*). Como \mathbf{U} é uma matriz que pode ser complexa, então $\det(\mathbf{U}) = e^{i\alpha}$, onde α é um fator de fase. É claro que se \mathbf{U} for real, então devemos ter $\det(\mathbf{U}) = 1$. Vamos definir uma matriz \mathbf{A} dada por

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{pmatrix}$$

Como já visto, a função de onda do estado fundamental é dada pelo determinante da matriz \mathbf{A} , ou seja,

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Agora, vamos definir um novo conjunto de orbitais $\{\chi'_a\}$ obtido do velho conjunto de orbitais $\{\chi_a\}$ através de uma transformação unitária, ou seja,

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}.$$

Não é difícil de se ver que a matriz \mathbf{A}' , que corresponde a matriz \mathbf{A} , mas que contém os orbitais transformados χ'_a , pode ser obtida como

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} &= \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1n} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ U_{n1} & U_{n2} & \cdots & U_{nn} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \chi'_1(1) & \chi'_2(1) & \cdots & \chi'_n(1) \\ \chi'_1(2) & \chi'_2(2) & \cdots & \chi'_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi'_1(n) & \chi'_2(n) & \cdots & \chi'_n(n) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Consequentemente,

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{A}).$$

ou, de modo equivalente,

$$|\Psi'_0\rangle = \det(\mathbf{U}) |\Psi_0\rangle = e^{i\alpha} |\Psi_0\rangle.$$

Este resultado mostra que as funções de onda $|\Psi'_0\rangle$ e $|\Psi_0\rangle$ diferem entre si apenas por um fator de fase que não interfere nas propriedades, pois, o que tem significado físico é $|\Psi|^2$. Se \mathbf{U} for real, então, $|\Psi'_0\rangle$ e $|\Psi_0\rangle$ são idênticas. Portanto, para todos os propósitos, $|\Psi'_0\rangle$ e $|\Psi_0\rangle$ são idênticas. Vale destacar que os spins orbitais χ'_a são, portanto, deslocalizados. Isto significa que os spins orbitais que torna a energia estacionária não são únicos. Spins orbitais deslocalizados não são fisicamente mais significativos do que os localizados. Algumas teorias, como por exemplo, a teoria NBO, explora essa propriedade dos orbitais para construir orbitais moleculares localizados, facilitando, assim, a interpretação química dos orbitais. O importante aqui é um conjunto de orbitais que minimiza a energia.

Usando os orbitais transformados $\chi'_a = \sum_b U_{ba} \chi_b$ no operador de Coulomb, temos

$$\begin{aligned}
\sum_a \hat{J}'_a(1) &= \sum_a \left\langle \chi'_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi'_a(2) \right\rangle = \sum_a \left\langle \sum_b U_{ba} \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \sum_c U_{ca} \chi_c(2) \right\rangle \\
&= \sum_b \sum_c \left[\sum_a U_{ba}^* U_{ca} \right] \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(2) \right\rangle \\
&= \sum_b \sum_c (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{bc} \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(2) \right\rangle = \sum_b \sum_c \delta_{bc} \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(2) \right\rangle \\
&= \sum_b \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle = \sum_b \hat{J}_b(1)
\end{aligned}$$

Aqui, usamos o fato de que as linhas ou colunas da matriz \mathbf{U} são ortonormais. Portanto,

$$\sum_a \hat{J}'_a(1) = \sum_b \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle = \sum_b \hat{J}_b(1).$$

Vemos, portanto, que o operador de Coulomb é invariante com respeito à transformação unitária. O mesmo pode ser feito para o operador de troca. De fato,

$$\begin{aligned}
\sum_a \hat{\mathcal{K}}'_a &= \sum_a \left\langle \chi'_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \right\rangle |\chi'_a(1)\rangle = \sum_a \left\langle \sum_b U_{ba} \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \right\rangle \left| \sum_c U_{ca} \chi_c(1) \right\rangle \\
&= \sum_a \sum_b \sum_c U_{ba}^* U_{ca} \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \right\rangle |\chi_c(1)\rangle \\
&= \sum_b \sum_c (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{bc} \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \right\rangle |\chi_c(1)\rangle \\
&= \sum_b \sum_c \delta_{bc} \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \right\rangle |\chi_b(1)\rangle = \sum_b \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_k(2) \right\rangle |\chi_b(1)\rangle \\
&= \sum_b \hat{\mathcal{K}}_b
\end{aligned}$$

Concluimos, portanto, que o operador de troca é invariante com relação a uma transformação unitária. O operador de um elétron (\hat{h}) não depende dos orbitais. Sendo, portanto, independente de uma transformação unitária. Usando \mathbf{U} em (4.23), obtemos

$$\hat{\mathcal{F}} \chi \mathbf{U} = \chi \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \mathcal{E} \mathbf{U}. \quad (4.24)$$

Fazendo $\chi' = \chi \mathbf{U}$ e $\mathcal{E}' = \mathbf{U}^\dagger \mathcal{E} \mathbf{U}$, (4.24) se torna

$$\hat{\mathcal{F}} \chi' = \chi' \mathcal{E}'. \quad (4.25)$$

A matriz \mathcal{E} é *hermitiana*, isto é, ela é igual a sua transposta conjugada. Isto significa que seus autovalores são reais e seus autovetores são ortogonais. Então podemos escolher \mathbf{U} de tal modo que \mathcal{E}' seja diagonal, ou seja, $\mathcal{E}_{ab} = \delta_{ab} \mathcal{E}_a$. Na verdade, a matriz \mathbf{U} é formada pelos autovetores

da matriz \mathcal{E} . Desse modo, obtemos as equações *monoeletrônicas integro-diferenciais de Hartree-Fock*:

$$\hat{\mathcal{F}}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad a = 1 \cdots n, \quad (4.26)$$

com o operador de Fock dado por (4.21). Não se engane com a aparente simplicidade das equações (4.26). De fato, trata-se de um sistema de equações integro-diferenciais fortemente acopladas de pseudoautovalor. É de pseudoautovalor porque para construirmos o operador de Fock, precisamos dos spin-orbitais. Mas, para encontrarmos os spin-orbitais, precisamos do operador de Fock. Portanto, não existe esperança de solução analítica direta para (4.26).

A energia do orbital χ_a pode ser calculada multiplicando (4.26) à esquerda pelo complexo conjugado χ_a^* . Desse modo, temos

$$\langle \chi_a | \hat{\mathcal{F}} | \chi_a \rangle = \langle \chi_a | \varepsilon_a | \chi_a \rangle.$$

Usando a expressão do operador $\hat{\mathcal{F}}$ na expressão anterior, obtemos

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= \langle \chi_a | \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^n [\hat{\mathcal{J}}(1) - \hat{\mathcal{K}}(1)] | \chi_a \rangle \\ &= \langle \chi_a | \hat{h}(1) | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | \sum_{b=1}^n [\hat{\mathcal{J}}(1) - \hat{\mathcal{K}}(1)] | \chi_a \rangle \\ &= \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle] \end{aligned}$$

Somando ambos os lados sobre o número total de elétrons, temos

$$\sum_a^n \varepsilon_a = \sum_a^n \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_a^n \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle].$$

Isolando $\sum_a^n \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle$, obtemos

$$\sum_a^n \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle = \sum_a^n \varepsilon_a - \sum_a^n \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle].$$

Substituindo $\sum_a^n \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle$ em (4.18), obtemos uma equação para o cálculo da energia total do sistema em termos das energias dos spin-orbitais:

$$\begin{aligned} E &= \sum_a^n \varepsilon_a - \sum_a^n \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle] \\ E &= \sum_a^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n [\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle]. \end{aligned}$$

ou, escrevendo na notação simplificada, temos

$$E = \sum_a^n \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a^n \sum_b^n [\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle]. \quad (4.27)$$

A expressão (4.27) nos permite calcular a energia total do sistema em termos das energias dos spin-orbitais. Observe que a energia do sistema não é simplesmente a soma das energias orbitais.

4.2.5 Equações de Hartree-Fock para sistemas de camada fechada

Dizemos que um sistema é de camada fechada quando todos os orbitais moleculares são duplamente ocupados. Neste caso, cada orbital molecular é ocupado por um elétron α e um elétron β . Assim, os spin-orbitais são escritos como, por exemplo, $\chi_1(\mathbf{r}, s_1) = \varphi_1(\mathbf{r})\alpha$, $\chi_2(\mathbf{r}, s_2) = \varphi_1(\mathbf{r})\beta$, $\chi_3(\mathbf{r}, s_3) = \varphi_2(\mathbf{r})\alpha$, $\chi_4(\mathbf{r}, s_4) = \varphi_2(\mathbf{r})\beta$ etc.

Para desenvolvermos as equações monoelétrônicas de Hartree-Fock para sistemas de camada fechada, começamos com a Equação (4.26), ou seja,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{F}}|\chi_a\rangle &= \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad a = 1 \cdots n, \\ \hat{h}|\chi_a(1)\rangle + \sum_b^n \left[\left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle |\chi_a(1)\rangle - \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle |\chi_b(1)\rangle \right] \\ &= \varepsilon_a |\chi_a(1)\rangle \end{aligned} \quad (4.28)$$

Agora, suponhamos que $\chi_a = \varphi_p\alpha$, então o χ_b poderia ser tanto $\chi_b = \varphi_q\alpha$ quanto $\chi_b = \varphi_q\beta$ já que cada orbital espacial pode comportar até dois elétrons: desde que eles tenham spins opostos (*regra de Hund*). Substituindo os valores de χ_a e χ_b em (4.28), obtemos

$$\begin{aligned} \hat{h}(1)|\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle &+ \sum_q^{n/2} \left[\left\langle \varphi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(2)\alpha(2) \right\rangle |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle \right. \\ &+ \left\langle \varphi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(2)\beta(2) \right\rangle |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle \\ &- \left\langle \varphi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p(2)\alpha(2) \right\rangle |\varphi_q(1)\alpha(1)\rangle \\ &\left. - \left\langle \varphi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p(2)\alpha(2) \right\rangle |\varphi_q(1)\beta(1)\rangle \right] = \varepsilon_p |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle. \end{aligned}$$

Separando as integrais de spins, obtemos

$$\begin{aligned}
& \hat{h}(1)|\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle \\
& + \sum_q^{n/2} \left[\left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle \overline{\langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle}^1 |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle \right. \\
& + \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle \overline{\langle \beta(2) | \beta(2) \rangle}^1 |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle \\
& - \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p(2) \right\rangle \overline{\langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle}^1 |\varphi_q(1)\alpha(1)\rangle \\
& \left. - \left\langle \varphi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p(2) \right\rangle \overline{\langle \beta(2) | \alpha(2) \rangle}^0 |\varphi_q(1)\beta(1)\rangle \right] = \varepsilon_p |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle.
\end{aligned}$$

Simplificando as integrais de spin, obtemos

$$\begin{aligned}
& \hat{h}(1)|\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle \\
& + \sum_q^{n/2} \left[2 \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle \right. \\
& \left. - \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p(2) \right\rangle |\varphi_q(1)\alpha(1)\rangle \right] = \varepsilon_p |\varphi_p(1)\alpha(1)\rangle.
\end{aligned}$$

Multiplicando à esquerda por $\alpha^*(1)$ e integrando, temos

$$\begin{aligned}
& \hat{h}(1)|\varphi_p(1)\rangle + \sum_q^{n/2} \left[2 \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle |\varphi_p(1)\rangle - \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p(2) \right\rangle |\varphi_q(1)\rangle \right] \\
& = \varepsilon_p |\varphi_p(1)\rangle.
\end{aligned} \tag{4.29}$$

Usando as definições dos operadores de Coulomb e troca dados por

$$\hat{J}_q |\varphi_p(1)\rangle = \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q(2) \right\rangle |\varphi_p(1)\rangle$$

e

$$\hat{\mathcal{K}}_q |\varphi_p(1)\rangle = \left\langle \varphi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p(2) \right\rangle |\varphi_q(1)\rangle$$

em (4.29), temos

$$\begin{aligned}
& \hat{h}(1)|\varphi_p(1)\rangle + \sum_q^{n/2} [2\hat{J}_q |\varphi_p(1)\rangle - \hat{\mathcal{K}}_q |\varphi_p(1)\rangle] = \varepsilon_p |\varphi_p(1)\rangle. \\
& \left\{ \hat{h}(1) + \sum_q^{n/2} [2\hat{J}_q - \hat{\mathcal{K}}_q] \right\} |\varphi_p(1)\rangle = \varepsilon_p |\varphi_p(1)\rangle.
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Se definirmos o operador de *Fock* para sistemas de camada fechada por

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{h}(1) + \sum_q^{n/2} [2\hat{\mathcal{J}}_q - \hat{\mathcal{K}}_q],$$

então, a Equação (4.30) pode ser reescrita como

$$\hat{\mathcal{F}}|\varphi_p(1)\rangle = \varepsilon_p|\varphi_p(1)\rangle. \quad (4.31)$$

A energia ε_p do orbital espacial molecular duplamente ocupado é obtida multiplicando (4.31) à esquerda por $\langle\varphi_p(1)|$, isto é,

$$\varepsilon_p = \langle\varphi_p(1)| \left\{ \hat{h}(1) + \sum_q^{n/2} [2\hat{\mathcal{J}}_p - \hat{\mathcal{K}}_p] \right\} |\varphi_p(1)\rangle.$$

Simplificando a notação, obtemos:

$$\varepsilon_p = \langle p|\hat{h}|p\rangle + \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq\rangle - \langle pq|qp\rangle] \quad (4.32)$$

A fórmula (4.32) nos permite calcular a energia do orbital molecular duplamente ocupado. Para obtermos uma fórmula para o cálculo da energia total dos sistemas de camada fechada em termos das energias dos orbitais espaciais, retornamos à fórmula (4.18), a qual, por questão de comodidade, a reescrevemos novamente aqui:

$$E = \sum_a^n \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle]. \quad (4.33)$$

Temos, portanto, que avaliar as integrais de um elétron, as integrais de Coulomb e as integrais de troca. Nas equações (4.32) e (4.33), a e b indexam os spin-orbitais e p e q indexam os orbitais espaciais. As integrais de um elétron podem ser escritas em termos dos orbitais espaciais como

$$\sum_a^n \langle a|\hat{h}|a\rangle = 2 \sum_p^{n/2} \langle p|\hat{h}|p\rangle.$$

As integrais de Coulomb de (4.33) podem ser escritas em termos dos orbitais espaciais como

$$\begin{aligned} \langle ab|ab\rangle &= \langle\varphi_p(1)\alpha(1)\varphi_q(2)\alpha(2)|\varphi_p(1)\alpha(1)\varphi_q(2)\alpha(2)\rangle \\ &\quad + \langle\varphi_p(1)\alpha(1)\varphi_q(2)\beta(2)|\varphi_p(1)\alpha(1)\varphi_q(2)\beta(2)\rangle \\ &\quad + \langle\varphi_p(1)\beta(1)\varphi_q(2)\alpha(2)|\varphi_p(1)\beta(1)\varphi_q(2)\alpha(2)\rangle \\ &\quad + \langle\varphi_p(1)\beta(1)\varphi_q(2)\beta(2)|\varphi_p(1)\beta(1)\varphi_q(2)\beta(2)\rangle \\ &= 4\langle\varphi_p(1)\varphi_q(2)|\varphi_p(1)\varphi_q(2)\rangle \equiv 4\langle pq|pq\rangle. \end{aligned}$$

De modo similar, podemos avaliar as integrais de troca como

$$\begin{aligned}
\langle ab|ba \rangle &= \langle \varphi_p(1)\alpha(1)\varphi_q(2)\alpha(2) | \varphi_q(1)\alpha(1)\varphi_p(2)\alpha(2) \rangle \\
&+ \langle \varphi_p(1)\alpha(1)\varphi_q(2)\beta(2) | \varphi_q(1)\beta(1)\varphi_p(2)\alpha(2) \rangle \\
&+ \langle \varphi_p(1)\beta(1)\varphi_q(2)\alpha(2) | \varphi_q(1)\alpha(1)\varphi_p(2)\beta(2) \rangle \\
&+ \langle \varphi_p(1)\beta(1)\varphi_q(2)\beta(2) | \varphi_q(1)\beta(1)\varphi_p(2)\beta(2) \rangle \\
&= \langle \varphi_p(1)\varphi_q(2) | \varphi_q(1)\varphi_p(2) \rangle \overbrace{\langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle}^1 \overbrace{\langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle}^1 \\
&+ \langle \varphi_p(1)\varphi_q(2) | \varphi_q(1)\varphi_p(2) \rangle \overbrace{\langle \alpha(1) | \beta(1) \rangle}^0 \overbrace{\langle \beta(2) | \alpha(2) \rangle}^0 \\
&+ \langle \varphi_p(1)\varphi_q(2) | \varphi_q(1)\varphi_p(2) \rangle \overbrace{\langle \beta(1) | \alpha(1) \rangle}^0 \overbrace{\langle \alpha(2) | \beta(2) \rangle}^0 \\
&+ \langle \varphi_p(1)\varphi_q(2) | \varphi_q(1)\varphi_p(2) \rangle \overbrace{\langle \beta(1) | \beta(1) \rangle}^1 \overbrace{\langle \beta(2) | \beta(2) \rangle}^1 \\
&= 2\langle \varphi_p(1)\varphi_q(2) | \varphi_q(1)\varphi_p(2) \rangle \equiv 2\langle pq|qp \rangle.
\end{aligned}$$

Substituindo estes três últimos resultados em (4.33), obtemos

$$\begin{aligned}
E &= 2 \sum_p^{n/2} \langle p | \hat{h} | p \rangle + \frac{1}{2} \sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [4\langle pq|pq \rangle - 2\langle pq|qp \rangle]. \\
E &= 2 \sum_p^{n/2} \langle p | \hat{h} | p \rangle + \sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq \rangle - \langle pq|qp \rangle]. \tag{4.34}
\end{aligned}$$

A fórmula (4.34) nos permite obter a energia do sistema de camada fechada a partir dos orbitais espaciais. Para obtermos a energia usando as energias dos orbitais, devemos, primeiro, somar (4.32) sobre os orbitais espaciais, isto é,

$$\begin{aligned}
\sum_p^{n/2} \mathcal{E}_p &= \sum_p^{n/2} \langle p | \hat{h} | p \rangle + \sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq \rangle - \langle pq|qp \rangle] \\
\sum_p^{n/2} \langle p | \hat{h} | p \rangle &= \sum_p^{n/2} \mathcal{E}_p - \sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq \rangle - \langle pq|qp \rangle] \tag{4.35}
\end{aligned}$$

Usando este resultado em (4.34), obtemos uma fórmula que nos permite calcular a energia do sistema em termos das energias dos orbitais:

$$E = 2 \left(\sum_p^{n/2} \mathcal{E}_p - \sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq \rangle - \langle pq|qp \rangle] \right) + \sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq \rangle - \langle pq|qp \rangle]$$

$$E = 2 \sum_p^{n/2} \varepsilon_p - \sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq\rangle - \langle pq|qp\rangle]. \quad (4.36)$$

4.2.6 Equações de Hartree-Fock-Roothan

Para calcularmos a energia usando as fórmulas (4.33) ou (4.36) precisamos, antes, resolver as equações (4.26) ou (4.31) que são equações diferenciais parciais acopladas. Estas equações podem ser resolvidas numericamente para sistemas pequenos, como, por exemplo, átomos. No entanto, a solução numérica para sistemas moleculares é impraticável. A solução encontrada por *Roothan* foi substituir os spin-orbitais ou os orbitais espaciais por combinações lineares de funções de base. As funções de base devem ser linearmente independentes e formar um conjunto completo. Como estamos trabalhando com o espaço de Hilbert, que tem dimensão infinita, o conjunto de funções de base também deve ser infinito. No entanto, não podemos trabalhar com um conjunto infinito de funções de base. Portanto, devemos truncar o conjunto a partir de certo valor m . Se denotarmos o conjunto de funções de base por $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_m\}$, poderemos expandir os orbitais espaciais como combinação linear das funções ϕ_i 's, ou seja,

$$\varphi_i = \sum_s^m c_{si} \phi_s. \quad (4.37)$$

Inserindo (4.37) em (4.31), obtemos

$$\hat{\mathcal{F}} \left| \sum_s^m c_{si} \phi_s \right\rangle = \varepsilon_i \left| \sum_s^m c_{si} \phi_s \right\rangle. \quad (4.38)$$

Multiplicando (4.38) à esquerda por $\langle \phi_r |$, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}} \left| \sum_s^m c_{si} \phi_s \right\rangle &= \langle \phi_r | \varepsilon_i \left| \sum_s^m c_{si} \phi_s \right\rangle \\ \sum_s^m c_{si} \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}} | \phi_s \rangle &= \varepsilon_i \sum_s^m c_{si} \langle \phi_r | \phi_s \rangle, \end{aligned} \quad (4.39)$$

onde $r = 1, 2, \dots, m$ e $i = 1, 2, \dots, m$. O índice i está indexando os orbitais φ_i 's. Em favor da simplicidade de notação, definiremos $\mathcal{F}_{rs} \equiv \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}} | \phi_s \rangle$ e $S_{rs} \equiv \langle \phi_r | \phi_s \rangle$. Com estas definições, podemos reescrever (4.39) como segue:

$$\sum_s^m c_{si} \mathcal{F}_{rs} = \varepsilon_i \sum_s^m c_{si} S_{rs}, \quad r = 1, 2, \dots, m; \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (4.40)$$

Expandindo (4.40), temos

$i = 1$

$$\begin{aligned}
c_{11}\mathcal{F}_{11} + c_{21}\mathcal{F}_{12} + \cdots + c_{m1}\mathcal{F}_{1m} &= \varepsilon_1 c_{11}S_{11} + \varepsilon_1 c_{21}S_{12} + \cdots + \varepsilon_1 c_{m1}S_{1m} \\
c_{11}\mathcal{F}_{21} + c_{21}\mathcal{F}_{22} + \cdots + c_{m1}\mathcal{F}_{2m} &= \varepsilon_1 c_{11}S_{21} + \varepsilon_1 c_{21}S_{22} + \cdots + \varepsilon_1 c_{m1}S_{2m} \\
c_{11}\mathcal{F}_{31} + c_{21}\mathcal{F}_{32} + \cdots + c_{m1}\mathcal{F}_{3m} &= \varepsilon_1 c_{11}S_{31} + \varepsilon_1 c_{21}S_{32} + \cdots + \varepsilon_1 c_{m1}S_{3m} \\
&\vdots \\
c_{11}\mathcal{F}_{m1} + c_{21}\mathcal{F}_{m2} + \cdots + c_{m1}\mathcal{F}_{mm} &= \varepsilon_1 c_{11}S_{m1} + \varepsilon_1 c_{21}S_{m2} + \cdots + \varepsilon_1 c_{m1}S_{mm}
\end{aligned}$$

$i = 2$

$$\begin{aligned}
c_{12}\mathcal{F}_{11} + c_{22}\mathcal{F}_{12} + c_{32}\mathcal{F}_{13} + \cdots + c_{m2}\mathcal{F}_{1m} &= \varepsilon_2 c_{12}S_{11} + \varepsilon_2 c_{22}S_{12} + \cdots + \varepsilon_2 c_{m2}S_{1m} \\
c_{12}\mathcal{F}_{21} + c_{22}\mathcal{F}_{22} + c_{32}\mathcal{F}_{23} + \cdots + c_{m2}\mathcal{F}_{2m} &= \varepsilon_2 c_{12}S_{21} + \varepsilon_2 c_{22}S_{22} + \cdots + \varepsilon_2 c_{m2}S_{2m} \\
c_{12}\mathcal{F}_{31} + c_{22}\mathcal{F}_{32} + c_{32}\mathcal{F}_{33} + \cdots + c_{m2}\mathcal{F}_{3m} &= \varepsilon_2 c_{12}S_{31} + \varepsilon_2 c_{22}S_{32} + \cdots + \varepsilon_2 c_{m2}S_{3m} \\
&\vdots \\
c_{12}\mathcal{F}_{m1} + c_{22}\mathcal{F}_{m2} + c_{32}\mathcal{F}_{m3} + \cdots + c_{m2}\mathcal{F}_{mm} &= \varepsilon_2 c_{12}S_{m1} + \varepsilon_2 c_{22}S_{m2} + \cdots + \varepsilon_2 c_{m2}S_{mm}
\end{aligned}$$

$i = m$

$$\begin{aligned}
c_{1m}\mathcal{F}_{11} + c_{2m}\mathcal{F}_{12} + c_{3m}\mathcal{F}_{13} + \cdots + c_{mm}\mathcal{F}_{1m} &= \varepsilon_m c_{1m}S_{11} + \varepsilon_m c_{2m}S_{12} + \cdots + \varepsilon_m c_{mm}S_{1m} \\
c_{1m}\mathcal{F}_{21} + c_{2m}\mathcal{F}_{22} + c_{3m}\mathcal{F}_{23} + \cdots + c_{mm}\mathcal{F}_{2m} &= \varepsilon_m c_{1m}S_{21} + \varepsilon_m c_{2m}S_{22} + \cdots + \varepsilon_m c_{mm}S_{2m} \\
c_{1m}\mathcal{F}_{31} + c_{2m}\mathcal{F}_{32} + c_{3m}\mathcal{F}_{33} + \cdots + c_{mm}\mathcal{F}_{3m} &= \varepsilon_m c_{1m}S_{31} + \varepsilon_m c_{2m}S_{32} + \cdots + \varepsilon_m c_{mm}S_{3m} \\
&\vdots \\
c_{1m}\mathcal{F}_{m1} + c_{2m}\mathcal{F}_{m2} + c_{3m}\mathcal{F}_{m3} + \cdots + c_{mm}\mathcal{F}_{mm} &= \varepsilon_m c_{1m}S_{m1} + \cdots + \varepsilon_m c_{mm}S_{mm}
\end{aligned}$$

Usando a notação matricial, podemos escrever estes sistemas de equações como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}, \quad (4.41)$$

onde

$$\mathbf{FC} = \begin{pmatrix} \mathcal{F}_{11} & \mathcal{F}_{12} & \mathcal{F}_{13} & \cdots & \mathcal{F}_{1m} \\ \mathcal{F}_{21} & \mathcal{F}_{22} & \mathcal{F}_{23} & \cdots & \mathcal{F}_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathcal{F}_{m1} & \mathcal{F}_{m2} & \mathcal{F}_{m3} & \cdots & \mathcal{F}_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & c_{m3} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix}$$

e

\mathbf{SCE}

$$= \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \cdots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \cdots & S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{m1} & S_{m2} & S_{m3} & \cdots & S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & c_{m3} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_m \end{pmatrix}$$

As colunas da matriz \mathbf{C} são os coeficientes da expansão dos orbitais moleculares φ_i 's em termos das funções do conjunto de funções de base $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \cdots \phi_m\}$, isto é,

$$\varphi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 + c_{31}\phi_3 + \cdots + c_{m1}\phi_m$$

$$\begin{aligned}\varphi_2 &= c_{12}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + c_{32}\phi_3 + \cdots + c_{m2}\phi_m \\ &\vdots \\ \varphi_m &= c_{1m}\phi_1 + c_{2m}\phi_2 + c_{3m}\phi_3 + \cdots + c_{mm}\phi_m.\end{aligned}$$

Se o conjunto de funções de base forem ortonormais, então, para sistemas atômicos, a matriz \mathbf{S} é uma matriz identidade e a Equação (4.41) pode ser reescrita como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{EC}. \quad (4.42)$$

No entanto, para sistemas moleculares, as funções de base estão centradas em átomos diferentes, ou seja, em posições espaciais diferentes. Neste caso, a matriz de *overlap* não é ortonormal.

Nesta seção, vamos resolver (4.41) usando o procedimento de *ortogonalização de Per-Olov Löwdin*. Primeiro, diagonalizamos a matriz \mathbf{S} através de uma transformação unitária: $\mathbf{s} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U}$, onde \mathbf{s} é a matriz diagonal de \mathbf{S} e \mathbf{U} é uma matriz unitária. Como \mathbf{S} é hermitiana, então \mathbf{U} é uma matriz cujas colunas são os autovetores de \mathbf{S} e \mathbf{U}^\dagger é a *transposta conjugada* de \mathbf{U} . Em seguida, calculamos $\mathbf{S}^{1/2}$ ($\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^\dagger$) e $\mathbf{S}^{-1/2}$ ($\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger$). Agora, definiremos uma matriz \mathbf{C}' tal que $\mathbf{C}' = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}$ e $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'$, onde \mathbf{C} representa a matriz dos coeficientes de (4.41). Usando estas definições em (4.41), obtemos

$$\begin{aligned}\mathbf{FC} &= \mathbf{SC}\mathbf{E} \\ \mathbf{FS}^{-1/2} \mathbf{C}' &= \mathbf{SS}^{-1/2} \mathbf{C}' \mathbf{E}.\end{aligned}$$

Multiplicando a última Equação à esquerda por $\mathbf{S}^{-1/2}$, obtemos

$$\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{FS}^{-1/2} \mathbf{C}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{SS}^{-1/2} \mathbf{C}' \mathbf{E}.$$

Definindo $\mathbf{F}' \equiv \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{FS}^{-1/2}$, obtemos

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{E}, \quad (4.43)$$

onde $\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{SS}^{-1/2} = \mathbf{I}$ é a matriz identidade. A Equação (4.43) pode ser resolvida por diagonalização. No entanto, essa Equação é uma equação de *pseudoautovalor*, pois a matriz \mathbf{F}' depende de \mathbf{C}' . A matriz \mathbf{C}' é uma matriz cujas colunas são os autovetores da matriz \mathbf{F}' . Para recuperarmos a matriz \mathbf{C} original, fazemos

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'. \quad (4.44)$$

Usando a matriz dos coeficientes \mathbf{C} , podemos calcular uma nova matriz \mathbf{F} e, consequentemente, uma nova matriz \mathbf{F}' usando a fórmula $\mathbf{F}' \equiv \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{FS}^{-1/2}$. Daí o processo se repete até que seja atingindo certo limite de convergência.

4.2.7 Matriz de Fock para sistemas de camada fechada

Nesta secção, nosso objetivo, no desenvolvimento do método de Hartree-Fock-Roothan (HFR), será calcular os elementos da matriz de Fock. Os elementos da matriz de Fock são dados por

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{rs} &= \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}} | \phi_s \rangle = \left\langle \phi_r \left| \hat{h}(1) + \sum_q^{n/2} [2\hat{J}_q - \hat{\mathcal{K}}_q] \right| \phi_s \right\rangle \\ &= \langle \phi_r | \hat{h} | \phi_s \rangle + \sum_q^{n/2} [2\langle \phi_r \phi_q | \phi_s \phi_q \rangle - \langle \phi_r \phi_q | \phi_q \phi_s \rangle].\end{aligned}\quad (4.45)$$

Expandindo o orbital ϕ_q , isto é,

$$\phi_q = \sum_s^m c_{sq} \phi_s = c_{1q} \phi_1 + c_{2q} \phi_2 + c_{3q} \phi_3 + \cdots + c_{mq} \phi_m,$$

e substituindo em (4.45), obtemos

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{rs} &= \langle \phi_r | \hat{h} | \phi_s \rangle + \sum_q^{n/2} \sum_{\lambda, \sigma}^m [2c_{\lambda q}^* c_{\sigma q} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - c_{\lambda q}^* c_{\sigma q} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle] \\ &= \langle \phi_r | \hat{h} | \phi_s \rangle + \sum_q^{n/2} \sum_{\lambda, \sigma}^m 2c_{\lambda q}^* c_{\sigma q} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - \sum_q^{n/2} \sum_{\lambda, \sigma}^m c_{\lambda q}^* c_{\sigma q} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle \\ \mathcal{F}_{rs} &= \langle \phi_r | \hat{h} | \phi_s \rangle + \sum_{\lambda, \sigma}^m 2 \sum_q^{n/2} c_{\lambda q}^* c_{\sigma q} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - \sum_{\lambda, \sigma}^m \sum_q^{n/2} c_{\lambda q}^* c_{\sigma q} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle\end{aligned}\quad (4.46)$$

Com o objetivo de simplificar a notação, vamos definir as seguintes quantidades:

$$H_{rs} \equiv \langle \phi_r | \hat{h} | \phi_s \rangle \quad (4.47)$$

$$P_{\lambda, \sigma} \equiv 2 \sum_q^{n/2} c_{\lambda q}^* c_{\sigma q} \quad (4.48)$$

$$G_{rs} \equiv \sum_{\lambda, \sigma}^m P_{\lambda, \sigma} \left[\langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle \right] \quad (4.49)$$

H_{rs} 's são os elementos da matriz \mathbf{H} que são integrais de um elétron para as bases ϕ_r e ϕ_s ; $P_{\lambda, \sigma}$'s são os elementos da matriz densidade de carga e G_{rs} 's são os elementos da matriz \mathbf{G} de Fock. Usando as definições (4.47), (4.48), (4.49) em (4.46) obtemos uma fórmula para o cálculo dos elementos da matriz de Fock:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{rs} &= \langle \phi_r | \hat{h} | \phi_s \rangle + \sum_{\lambda, \sigma}^m P_{\lambda, \sigma} \left[\langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle \right] \\ \mathcal{F}_{rs} &= H_{rs} + G_{rs}.\end{aligned}\quad (4.50)$$

O procedimento de Hartree-Fock-Roothan pode ser resumido nas seguintes etapas:

1. Especificar as coordenadas geométricas e as funções de base.
2. Especificar a matriz densidade inicial $\mathbf{P}_i = [P_{\lambda,\sigma}]$.
3. Calcular as matrizes $\mathbf{H} = [H_{rs}]$, $\mathbf{S} = [S_{rs}]$ e $\mathbf{G} = [G_{rs}]$.
4. Calcular \mathbf{s} : $\mathbf{s} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U}$.
5. Calcular $\mathbf{S}^{1/2}$ ($\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^\dagger$) e $\mathbf{S}^{-1/2}$ ($\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger$).
6. Calcular \mathbf{F} e \mathbf{F}' ($\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2}$).
7. Diagonalizar \mathbf{F}' para obter \mathbf{C}' e \mathcal{E} .
8. Calcular a matriz dos coeficientes \mathbf{C} ($\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'$).
9. Calcular a nova matriz densidade \mathbf{P}_{i+1} ($\mathbf{P} = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^T$).
10. Se $\mathbf{P}_{i+1} - \mathbf{P}_i \leq \text{Threshold}$, então calcule as propriedades. Se não, voltar ao passo 2 com a nova matriz densidade.

Como visto, a energia total de um sistema de camada fechada pode ser calculada usando as equações (4.34) ou (4.36). No entanto, para usarmos estas duas equações, precisamos calcular as integrais de dois elétrons, nominalmente, as integrais de Coulomb e de troca. Contudo, podemos evitar o cálculo dessas integrais. Isolando $\sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq\rangle - \langle pq|qp\rangle]$ na Equação (4.35), obtemos

$$\sum_p^{n/2} \sum_q^{n/2} [2\langle pq|pq\rangle - \langle pq|qp\rangle] = \sum_p^{n/2} \mathcal{E}_p - \sum_p^{n/2} \langle p|\hat{h}|p\rangle. \quad (4.51)$$

Substituindo (4.51) em (4.36), obtemos

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_p^{n/2} \mathcal{E}_p - \left(\sum_p^{n/2} \mathcal{E}_p - \sum_p^{n/2} \langle p|\hat{h}|p\rangle \right) \\ E &= \sum_p^{n/2} \mathcal{E}_p + \sum_p^{n/2} \langle p|\hat{h}|p\rangle \end{aligned} \quad (4.52)$$

Expandindo os φ_p 's em termos das funções de base, temos

$$\begin{aligned} \sum_p^{n/2} \langle p|\hat{h}|p\rangle &= \sum_p^{n/2} \langle \varphi_p|\hat{h}|\varphi_p\rangle = \sum_p^{n/2} \sum_{\lambda,\sigma}^m c_{\lambda p}^* c_{\sigma p} \langle \phi_\lambda|\hat{h}|\phi_\sigma\rangle = \sum_{\lambda,\sigma}^m \sum_p^{n/2} c_{\lambda p}^* c_{\sigma p} \langle \phi_\lambda|\hat{h}|\phi_\sigma\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma} \langle \phi_\lambda|\hat{h}|\phi_\sigma\rangle. \end{aligned}$$

Usando este resultado em (4.52), obtemos

$$\begin{aligned}
E &= \sum_p^{n/2} \varepsilon_p + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \sigma}^m P_{\lambda\sigma} \langle \phi_\lambda | \hat{h} | \phi_\sigma \rangle = \sum_p^{n/2} \varepsilon_p + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \sigma}^m P_{\lambda\sigma} H_{\lambda\sigma} \\
&= \sum_p^{n/2} \varepsilon_p + \frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{PH}^T).
\end{aligned} \tag{4.53}$$

A fórmula (4.53) permite calcular a energia do sistema sem ter que calcular as integrais de dois elétrons no método de Hartree-Fock-Roothan.

4.2.8 Equações de Hartree-Fock para sistemas de camada aberta

Um sistema é chamado de camada aberta (*open shell*) quando possui orbitais com elétrons desemparelhados, ou seja, apresenta orbitais com apenas um elétron. Neste caso, o método de Hartree-Fock é chamado de *Unrestrito Hartree-Fock* (UHF). A formulação desenvolvida por J. A. Pople e R. K. Nesbet consiste em tratar separadamente os elétrons α e β . Este procedimento é ideal para sistemas com elétrons desemparelhados ou bastantes separados.

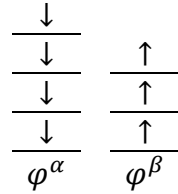


Figura 4.1 Esquema ilustrativo de um sistema de camda aberta. Neste caso, devemos tratar separadamente os elétrons α e β .

Na derivação das equações de Pople-Nesbet, começamos com as equações de HF monoelétrônicas em termos dos spins-orbitais:

$$\hat{\mathcal{F}}|\chi_i\rangle = \varepsilon_a|\chi_i\rangle. \tag{4.54}$$

Os spins-orbitais $|\chi_i\rangle$ podem ser escritos como um produto dos orbitais espaciais e dos spins como $|\chi_i\rangle = \varphi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega)$ ou $|\chi_i\rangle = \varphi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)$. Desse modo, temos dois conjuntos de orbitais espaciais, a saber, $\{\varphi_p^\alpha(\mathbf{r})\}$ e $\{\varphi_p^\beta(\mathbf{r})\}$. A ideia é calcular, separadamente, as energias dos dois conjuntos de orbitais. Permitindo assim, que os orbitais φ_p^α e φ_p^β tenham energias diferentes. Isso pode ser feito, escrevendo duas equações: uma para os elétrons α e outra para os elétrons β , ou seja,

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{F}}|\varphi_p^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega)\rangle = \varepsilon_p^\alpha|\varphi_p^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega)\rangle \\ \hat{\mathcal{F}}|\varphi_p^\beta(\mathbf{r}_1)\beta(\omega)\rangle = \varepsilon_p^\beta|\varphi_p^\beta(\mathbf{r}_1)\beta(\omega)\rangle. \end{cases}$$

Expandindo o operador de Fock $\hat{\mathcal{F}}$ na Equação dos elétrons α , temos

$$\begin{aligned} \hat{h}|\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle + \sum_q^{N^\alpha} \left[\left\langle \varphi_q^\alpha(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q^\alpha(2)\alpha(2) \right\rangle |\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle \right. \\ \left. - \left\langle \varphi_q^\alpha(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p^\alpha(2)\alpha(2) \right\rangle |\varphi_q^\alpha(1)\alpha(1)\rangle \right] \\ + \sum_q^{N^\beta} \left[\left\langle \varphi_q^\alpha(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q^\alpha(2)\beta(2) \right\rangle |\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle \right] = \varepsilon_p^\alpha|\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle. \end{aligned}$$

Simplificando as integrais de spins nos operadores de Coulomb e troca, temos

$$\begin{aligned} \hat{h}|\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle + \sum_q^{N^\alpha} \left[\left\langle \varphi_q^\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q^\alpha(2) \right\rangle |\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle \right. \\ \left. - \left\langle \varphi_q^\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p^\alpha(2) \right\rangle |\varphi_q^\alpha(1)\alpha(1)\rangle \right] + \sum_q^{N^\beta} \left\langle \varphi_q^\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q^\beta(2) \right\rangle |\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle \\ = \varepsilon_p^\alpha|\varphi_p^\alpha(1)\alpha(1)\rangle. \end{aligned}$$

Multiplicando esta Equação à esquerda por $\langle\alpha(1)|$ e integrando em relação às coordenadas de spins, obtemos

$$\begin{aligned} \hat{h}|\varphi_p^\alpha(1)\rangle + \sum_q^{N^\alpha} \left[\left\langle \varphi_q^\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q^\alpha(2) \right\rangle |\varphi_p^\alpha(1)\rangle - \left\langle \varphi_q^\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_p^\alpha(2) \right\rangle |\varphi_q^\alpha(1)\rangle \right] \\ + \sum_q^{N^\beta} \left\langle \varphi_q^\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q^\beta(2) \right\rangle |\varphi_p^\alpha(1)\rangle = \varepsilon_p^\alpha|\varphi_p^\alpha(1)\rangle. \end{aligned}$$

Rearranjando os termos e usando as definições dos operadores de Coulomb e troca, temos

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_q^{N^\alpha} \left(\hat{J}_q^\alpha(1) - \hat{\mathcal{K}}_q^\alpha(1) \right) + \sum_q^{N^\beta} \hat{J}_q^\beta(1) \right] |\varphi_p^\alpha(1)\rangle = \varepsilon_p^\alpha|\varphi_p^\alpha(1)\rangle.$$

Definido $\hat{\mathcal{F}}^\alpha$ como

$$\hat{\mathcal{F}}^\alpha = \hat{h}(1) + \sum_q^{N^\alpha} \left(\hat{J}_q^\alpha(1) - \hat{\mathcal{K}}_q^\alpha(1) \right) + \sum_q^{N^\beta} \hat{J}_q^\beta(1), \quad (4.55)$$

obtemos as equações Pople-Nesbet para os elétrons α :

$$\hat{\mathcal{F}}^\alpha|\varphi_p^\alpha(1)\rangle = \varepsilon_p^\alpha|\varphi_p^\alpha(1)\rangle. \quad (4.56)$$

Com um raciocínio inteiramente análogo ao descrito para os elétrons α , obtemos as equações de Pople-Nesbet para os elétrons β :

$$\hat{\mathcal{F}}^\beta \left| \varphi_p^\beta(1) \right\rangle = \varepsilon_p^\beta \left| \varphi_p^\beta(1) \right\rangle, \quad (4.57)$$

com o operador $\hat{\mathcal{F}}^\beta$ dado por

$$\hat{\mathcal{F}}^\beta = \hat{h}(1) + \sum_q^{N^\beta} \left(\hat{j}_q^\beta(1) - \hat{\mathcal{K}}_q^\beta(1) \right) + \sum_q^{N^\alpha} \hat{j}_q^\alpha(1).$$

Como esperado, a interação de Coulomb ocorre entre os elétrons $\alpha - \alpha$, $\alpha - \beta$ e $\beta - \beta$, enquanto as integrais de troca só ocorrem entre os elétrons de mesmos spins. As equações (4.56) e (4.57) devem ser resolvidas simultaneamente, pois os operadores $\hat{\mathcal{F}}^\alpha$ e $\hat{\mathcal{F}}^\beta$ estão acoplados.

A energia total do sistema de camada aberta é obtida somando as energias dos elétrons α , elétrons β e a energia de interação de Coulomb dos elétrons α com os elétrons β :

$$\begin{aligned} E = & \underbrace{\sum_p^{N^\alpha} \langle \varphi_p^\alpha | \hat{h} | \varphi_p^\alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_p^{N^\alpha} \sum_q^{N^\alpha} \left(\langle \varphi_p^\alpha \varphi_q^\alpha | \varphi_p^\alpha \varphi_q^\alpha \rangle - \langle \varphi_p^\alpha \varphi_q^\alpha | \varphi_q^\alpha \varphi_p^\alpha \rangle \right)}_{E^\alpha} \\ & + \underbrace{\sum_p^{N^\beta} \langle \varphi_p^\beta | \hat{h} | \varphi_p^\beta \rangle + \frac{1}{2} \sum_p^{N^\beta} \sum_q^{N^\beta} \left(\langle \varphi_p^\beta \varphi_q^\beta | \varphi_p^\beta \varphi_q^\beta \rangle - \langle \varphi_p^\beta \varphi_q^\beta | \varphi_q^\beta \varphi_p^\beta \rangle \right)}_{E^\beta} \\ & + \underbrace{\sum_p^{N^\alpha} \sum_q^{N^\beta} \langle \varphi_p^\alpha \varphi_q^\beta | \varphi_p^\alpha \varphi_q^\beta \rangle}_{E^{\alpha\beta}}. \end{aligned} \quad (4.58)$$

O fator 1/2 em frente do duplo somatório evita a dupla contagem. A auto interação é automaticamente excluída, pois

$$\hat{j}_q^{\alpha\alpha} - \hat{\mathcal{K}}_q^{\alpha\alpha} = \hat{j}_q^{\beta\beta} - \hat{\mathcal{K}}_q^{\beta\beta} = 0.$$

4.2.9 Equações de Pople-Nesbet-Roothaan

As equações (4.56) e (4.57) são equações integro-diferenciais acopladas e são muito difíceis de serem resolvidas, a não ser para sistemas atômicos. Mesmo assim, suas soluções para sistema atômico são numéricas. Suas soluções para sistemas moleculares devem ser aproxima-

das por métodos algébricos. O procedimento é similar ao feito para sistemas de camada fechada. Começamos expandindo os orbitais espaciais φ_p^α e φ_p^β em termos das funções de base, ou seja,

$$\varphi_p^\alpha = \sum_s^m c_{sp}^\alpha \phi_s \quad p = 1, 2, \dots, k \quad (4.59)$$

$$\varphi_p^\beta = \sum_s^m c_{sp}^\beta \phi_s \quad p = 1, 2, \dots, k. \quad (4.60)$$

Aqui, k representa o número de orbitais espaciais α ou β que contém um elétron e p está indexando estes orbitais espaciais e s está indexando as funções de base. Substituindo φ_p^α e φ_p^β em (4.56) e (4.57), obtemos

$$\hat{\mathcal{F}}^\alpha \sum_s^m c_{sp}^\alpha \phi_s = \varepsilon_p^\alpha \sum_s^m c_{sp}^\alpha \phi_s \quad (4.61)$$

$$\hat{\mathcal{F}}^\beta \sum_s^m c_{sp}^\beta \phi_s = \varepsilon_p^\beta \sum_s^m c_{sp}^\beta \phi_s. \quad (4.62)$$

Multiplicando (4.61) e (4.62) à esquerda por ϕ_r^* , obtemos

$$\sum_s^m c_{sp}^\alpha \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}}^\alpha | \phi_s \rangle = \varepsilon_p^\alpha \sum_s^m c_{sp}^\alpha \langle \phi_r | \phi_s \rangle, \quad (4.63)$$

onde $r = 1, 2, \dots, m$; $p = 1, 2, \dots, k$

$$\sum_s^m c_{sp}^\beta \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}}^\beta | \phi_s \rangle = \varepsilon_p^\beta \sum_s^m c_{sp}^\beta \langle \phi_r | \phi_s \rangle \quad (4.64)$$

onde $r = 1, 2, \dots, m$; $p = 1, 2, \dots, k$.

Definindo $\mathcal{F}_{rs}^\alpha \equiv \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}}^\alpha | \phi_s \rangle$, $\mathcal{F}_{rs}^\beta \equiv \langle \phi_r | \hat{\mathcal{F}}^\beta | \phi_s \rangle$ e $S_{rs} \equiv \langle \phi_r | \phi_s \rangle$ temos

$$\sum_s^m c_{sp}^\alpha \mathcal{F}_{rs}^\alpha = \varepsilon_p^\alpha \sum_s^m c_{sp}^\alpha S_{rs} \quad r = 1, 2, \dots, m; \quad p = 1, 2, \dots, k \quad (4.65)$$

$$\sum_s^m c_{sp}^\beta \mathcal{F}_{rs}^\beta = \varepsilon_p^\beta \sum_s^m c_{sp}^\beta S_{rs} \quad r = 1, 2, \dots, m; \quad p = 1, 2, \dots, k. \quad (4.66)$$

Em notação matricial, (4.65) e (4.66) podem ser escritas como

$$\mathcal{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^\alpha \quad (4.67)$$

$$\mathcal{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\varepsilon}^\beta \quad (4.68)$$

Estas equações devem ser resolvidas simultaneamente, pois estão acopladas. O procedimento algébrico para suas soluções pode ser feito de modo similar ao desenvolvido anteriormente

para sistemas de camada fechada, ou seja, diagonalizando (4.67) e (4.68) para transformá-las em equações de pseudoautovalor.

As densidades de cargas, para os elétrons α e β no ponto \mathbf{r} , são calculadas como

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_p^{N^\alpha} |\varphi_p^\alpha(\mathbf{r})|^2 = \sum_p^{N^\alpha} (\varphi_p^\alpha(\mathbf{r}))^* \varphi_p^\alpha(\mathbf{r})$$

$$\rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_p^{N^\beta} |\varphi_p^\beta(\mathbf{r})|^2 = \sum_p^{N^\beta} (\varphi_p^\beta(\mathbf{r}))^* \varphi_p^\beta(\mathbf{r}).$$

Usando (4.59) e (4.60) para expandir os orbitais em termos das funções de base, temos

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_p^{N^\alpha} (\varphi_p^\alpha)^* \varphi_p^\alpha = \sum_p^{N^\alpha} \sum_{\mu,\nu}^m (c_{\mu p}^\alpha)^* c_{\nu p}^\alpha \phi_\mu^* \phi_\nu = \sum_{\mu,\nu}^m \underbrace{\sum_p^{N^\alpha} (c_{\mu p}^\alpha)^* c_{\nu p}^\alpha}_{P_{\mu\nu}^\alpha} \phi_\mu^* \phi_\nu = \sum_{\mu,\nu}^m P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu^* \phi_\nu$$

$$\rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_p^{N^\beta} (\varphi_p^\beta)^* \varphi_p^\beta = \sum_p^{N^\beta} \sum_{\mu,\nu}^m (c_{\mu p}^\beta)^* c_{\nu p}^\beta \phi_\mu^* \phi_\nu = \sum_{\mu,\nu}^m \underbrace{\sum_p^{N^\beta} (c_{\mu p}^\beta)^* c_{\nu p}^\beta}_{P_{\mu\nu}^\beta} \phi_\mu^* \phi_\nu = \sum_{\mu,\nu}^m P_{\mu\nu}^\beta \phi_\mu^* \phi_\nu,$$

onde definimos $P_{\mu\nu}^\alpha \equiv \sum_p^{N^\alpha} (c_{\mu p}^\alpha)^* c_{\nu p}^\alpha$ e $P_{\mu\nu}^\beta \equiv \sum_p^{N^\beta} (c_{\mu p}^\beta)^* c_{\nu p}^\beta$. A densidade total de carga $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}).$$

A densidade de spin no ponto \mathbf{r} é obtida fazendo a diferença das densidades devidas aos elétrons α e aos elétrons β , ou seja,

$$\rho^{spin}(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r}).$$

Em notação matricial, podemos escrever as matrizes densidade de carga total e de spin como

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta$$

$$\mathbf{P}^s = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta,$$

onde \mathbf{P} representa a densidade total e \mathbf{P}^s representa a densidade de spin. Os elementos das matrizes \mathbf{P}^α e \mathbf{P}^β são dados por

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_p^{N^\alpha} (c_{\mu p}^\alpha)^* c_{\nu p}^\alpha \quad \mu, \nu = 1, 2, \dots, m$$

e

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_p^{N^\beta} (c_{\mu p}^\beta)^* c_{\nu p}^\beta \quad \mu, \nu = 1, 2, \dots, m.$$

Aqui, o índice p está indexando os orbitais espaciais para sistemas de camada aberta.

4.2.10 Matriz de Fock para sistemas de camada aberta

Para obtermos os elementos da matriz de Fock \mathcal{F}_{rs}^α para os elétrons α , multiplicamos (4.55) à esquerda por $\langle \phi_r |$ e à direita por $|\phi_s\rangle$, ou seja,

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{rs}^\alpha &= \left\langle \phi_r \left| h(1) + \sum_q^{N^\alpha} \left(\hat{j}_q^\alpha(1) - \hat{\mathcal{K}}_q^\alpha(1) \right) + \sum_q^{N^\beta} \hat{j}_q^\beta(1) \right| \phi_s \right\rangle \\ &= \langle \phi_r | h(1) | \phi_s \rangle + \left\langle \phi_r \left| \sum_q^{N^\alpha} \left(\hat{j}_q^\alpha(1) - \hat{\mathcal{K}}_q^\alpha(1) \right) \right| \phi_s \right\rangle + \left\langle \phi_r \left| \sum_q^{N^\beta} \hat{j}_q^\beta(1) \right| \phi_s \right\rangle \\ &= \langle \phi_r | h(1) | \phi_s \rangle + \sum_q^{N^\alpha} \left(\left\langle \phi_r \varphi_q^\alpha \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_s \varphi_q^\alpha \right\rangle - \left\langle \phi_r \varphi_q^\alpha \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_q^\alpha \phi_s \right\rangle \right) \\ &\quad + \sum_q^{N^\beta} \left\langle \phi_r \varphi_q^\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_s \varphi_q^\beta \right\rangle.\end{aligned}$$

Expandindo o orbital espacial φ_q em termos das funções de base, ou seja,

$$\varphi_q = \sum_s^m c_{sq} \phi_s,$$

e inserindo na Equação anterior, obtemos

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{rs}^\alpha &= H_{rs} + \sum_q^{N^\alpha} \sum_{\lambda, \sigma}^m \left((C_{\lambda q}^\alpha)^* C_{\sigma q}^\alpha \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - (C_{\lambda q}^\alpha)^* C_{\sigma q}^\alpha \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle \right) \\ &\quad + \sum_q^{N^\beta} \sum_{\lambda, \sigma}^m (C_{\lambda q}^\alpha)^* C_{\sigma q}^\alpha \left\langle \phi_r \phi_\lambda \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_s \phi_\sigma \right\rangle.\end{aligned}$$

Rearranjando os somatórios, obtemos

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{rs}^\alpha &= H_{rs} + \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_q^{N^\alpha} (C_{\lambda q}^\alpha)^* C_{\sigma q}^\alpha}_{\mathbf{P}_{\lambda,\sigma}^\alpha} (\langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle) \\
&\quad + \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_q^{N^\beta} (C_{\lambda q}^\alpha)^* C_{\sigma q}^\alpha}_{\mathbf{P}_{\lambda,\sigma}^\beta} \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle \\
&= H_{rs} + \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda,\sigma}^\alpha (\langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle) + \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda,\sigma}^\beta \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle \\
&= H_{rs} + \sum_{\lambda,\sigma}^m \left(\underbrace{P_{\lambda,\sigma}^\alpha + P_{\lambda,\sigma}^\beta}_{\mathbf{P}_{\lambda,\sigma}^\tau} \right) \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda,\sigma}^\alpha \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle.
\end{aligned}$$

Rearranjando os termos, obtemos uma Equação para os elementos da matriz de Fock para os elétrons α

$$\mathcal{F}_{rs}^\alpha = H_{rs} + \sum_{\lambda,\sigma}^m [P_{\lambda,\sigma}^T \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - P_{\lambda,\sigma}^\alpha \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle] = H_{rs} + G_{rs}^\alpha \quad (4.69)$$

Em (4.69), usamos as seguintes definições:

$$H_{rs} \equiv \langle \phi_r | h(1) | \phi_s \rangle;$$

$$P_{\lambda,\sigma}^\alpha \equiv \sum_q^{N^\alpha} (C_{\lambda q}^\alpha)^* C_{\sigma q}^\alpha;$$

$$P_{\lambda,\sigma}^\beta \equiv \sum_q^{N^\beta} (C_{\lambda q}^\alpha)^* C_{\sigma q}^\alpha;$$

$$P_{\lambda,\sigma}^T \equiv P_{\lambda,\sigma}^\alpha + P_{\lambda,\sigma}^\beta;$$

$$G_{rs}^\alpha \equiv \sum_{\lambda,\sigma}^m [P_{\lambda,\sigma}^T \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - P_{\lambda,\sigma}^\alpha \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle].$$

Usando um procedimento inteiramente análogo ao descrito para os elétrons α , podemos obter uma fórmula semelhante para o cálculo dos elementos da matriz de Fock para os elétrons β :

$$\mathcal{F}_{rs}^\beta = H_{rs} + \sum_{\lambda,\sigma}^m [P_{\lambda,\sigma}^T \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_s \phi_\sigma \rangle - P_{\lambda,\sigma}^\beta \langle \phi_r \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_s \rangle] = H_{rs} + G_{rs}^\beta, \quad (4.70)$$

onde

$$G_{rs}^{\beta} \equiv \sum_{\lambda, \sigma}^m \left[P_{\lambda, \sigma}^T \langle \phi_r \phi_{\lambda} | \phi_s \phi_{\sigma} \rangle - P_{\lambda, \sigma}^{\beta} \langle \phi_r \phi_{\lambda} | \phi_{\sigma} \phi_s \rangle \right].$$

4.2.11 Cálculo da energia total para sistemas de camada aberta

A energia total do sistema de camada aberta pode ser calculada usando os orbitais espaciais expandidos em termos das funções de base, isto é,

$$\varphi_p^{\alpha} = \sum_s^m c_{sp}^{\alpha} \phi_s \quad p = 1, 2, \dots, k \quad (4.71)$$

$$\varphi_p^{\beta} = \sum_s^m c_{sp}^{\beta} \phi_s \quad p = 1, 2, \dots, k. \quad (4.72)$$

Em (4.71) e (4.72) α está indexando os orbitais espaciais. Inserindo (4.71) e (4.72) em (4.58), obtemos

$$\begin{aligned} E_{total} &= E^{\alpha} + E^{\beta} + E^{\alpha\beta} = E^{\alpha} + E^{\beta} + \frac{E^{\alpha\beta}}{2} + \frac{E^{\beta\alpha}}{2} \\ &= \sum_p^{N^{\alpha}} \sum_{\lambda, \sigma}^m (c_{\lambda p}^{\alpha})^* c_{\sigma p}^{\alpha} \langle \phi_{\lambda} | \hat{h} | \phi_{\sigma} \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_p^{N^{\alpha}} \sum_q^{N^{\alpha}} \sum_{\lambda, \sigma}^m (c_{\lambda p}^{\alpha})^* c_{\sigma p}^{\alpha} (\langle \phi_{\lambda} \varphi_q^{\alpha} | \phi_{\sigma} \varphi_q^{\alpha} \rangle - \langle \phi_{\lambda} \varphi_q^{\alpha} | \varphi_q^{\alpha} \phi_{\sigma} \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_p^{N^{\alpha}} \sum_q^{N^{\beta}} \sum_{\lambda, \sigma}^m (c_{\lambda p}^{\alpha})^* c_{\sigma p}^{\alpha} \langle \phi_{\lambda} \varphi_q^{\beta} | \phi_{\sigma} \varphi_q^{\beta} \rangle \\ &\quad + \sum_p^{N^{\beta}} \sum_{\lambda, \sigma}^m (c_{\lambda p}^{\beta})^* c_{\sigma p}^{\beta} \langle \phi_{\lambda} | \hat{h} | \phi_{\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \sum_p^{N^{\beta}} \sum_q^{N^{\beta}} \sum_{\lambda, \sigma}^m (c_{\lambda p}^{\beta})^* c_{\sigma p}^{\beta} (\langle \phi_{\lambda} \varphi_q^{\beta} | \phi_{\sigma} \varphi_q^{\beta} \rangle - \langle \phi_{\lambda} \varphi_q^{\beta} | \varphi_q^{\beta} \phi_{\sigma} \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_p^{N^{\beta}} \sum_q^{N^{\alpha}} \sum_{\lambda, \sigma}^m (c_{\lambda p}^{\beta})^* c_{\sigma p}^{\beta} \langle \phi_{\lambda} \varphi_q^{\alpha} | \phi_{\sigma} \varphi_q^{\alpha} \rangle. \end{aligned}$$

Nesta Equação, os dois primeiros termos do lado direito representam as energias dos elétrons α ; o quarto e quinto somatórios representam as energias dos elétrons β ; o terceiro e sexto somatórios representam as energias de interação dos elétrons α com os elétrons β e dos elétrons β com os elétrons α , respectivamente. Observe que a energia de interação entre os elétrons α e β foi separada, isto é,

$$E^{\alpha\beta} = \frac{E^{\alpha\beta}}{2} + \frac{E^{\beta\alpha}}{2}.$$

Rearranjando os somatórios, obtemos

$$\begin{aligned}
E_{total} &= \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_p^{N^\alpha} (c_{\lambda p}^\alpha)^* c_{\sigma p}^\alpha}_{P_{\lambda\sigma}^\alpha} \langle \phi_\lambda | \hat{h} | \phi_\sigma \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_p^{N^\alpha} (c_{\lambda p}^\alpha)^* c_{\sigma p}^\alpha}_{P_{\lambda\sigma}^\alpha} \sum_q^{N^\alpha} (\langle \phi_\lambda \varphi_q^\alpha | \phi_\sigma \varphi_q^\alpha \rangle - \langle \phi_\lambda \varphi_q^\alpha | \varphi_q^\alpha \phi_\sigma \rangle) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_p^{N^\alpha} (c_{\lambda p}^\alpha)^* c_{\sigma p}^\alpha}_{P_{\lambda\sigma}^\alpha} \sum_q^{N^\beta} \langle \phi_\lambda \varphi_q^\beta | \phi_\sigma \varphi_q^\beta \rangle \\
&\quad + \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_p^{N^\beta} (c_{\lambda p}^\beta)^* c_{\sigma p}^\beta}_{P_{\lambda\sigma}^\beta} \langle \phi_\lambda | \hat{h} | \phi_\sigma \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_p^{N^\beta} (c_{\lambda p}^\beta)^* c_{\sigma p}^\beta}_{P_{\lambda\sigma}^\beta} \sum_q^{N^\beta} (\langle \phi_\lambda \varphi_q^\beta | \phi_\sigma \varphi_q^\beta \rangle - \langle \phi_\lambda \varphi_q^\beta | \varphi_q^\beta \phi_\sigma \rangle) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m \underbrace{\sum_p^{N^\beta} (c_{\lambda p}^\beta)^* c_{\sigma p}^\beta}_{P_{\lambda\sigma}^\beta} \sum_q^{N^\alpha} \langle \phi_\lambda \varphi_q^\alpha | \phi_\sigma \varphi_q^\alpha \rangle \\
E_{total} &= \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha \sum_q^{N^\alpha} (\langle \phi_\lambda \varphi_q^\alpha | \phi_\sigma \varphi_q^\alpha \rangle - \langle \phi_\lambda \varphi_q^\alpha | \varphi_q^\alpha \phi_\sigma \rangle) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha \sum_b^{N^\beta} \langle \phi_\lambda \varphi_b^\beta | \phi_\sigma \varphi_b^\beta \rangle \\
&\quad + \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta \langle \phi_\mu | \hat{h} | \phi_\nu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta \sum_q^{N^\beta} (\langle \phi_\lambda \varphi_q^\beta | \phi_\sigma \varphi_q^\beta \rangle - \langle \phi_\lambda \varphi_q^\beta | \varphi_q^\beta \phi_\sigma \rangle) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta \sum_q^{N^\alpha} \langle \phi_\lambda \varphi_q^\alpha | \phi_\sigma \varphi_q^\alpha \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{total} &= \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha \left[\sum_b^{n^\alpha} (\langle \phi_\lambda b | \phi_\sigma b \rangle - \langle \phi_\lambda b | b \phi_\sigma \rangle) + \sum_b^{n^\beta} \langle \phi_\lambda b^\beta | \phi_\sigma b^\beta \rangle \right] \\
&\quad + \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta \left[\sum_b^{n^\beta} (\langle \phi_\lambda b | \phi_\sigma b \rangle - \langle \phi_\lambda b | b \phi_\sigma \rangle) + \sum_b^{n^\alpha} \langle \phi_\lambda b^\alpha | \phi_\sigma b^\alpha \rangle \right] \\
E_{total} &= \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\alpha - H_{\lambda\sigma}^\alpha) + \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta (\mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\beta - H_{\lambda\sigma}^\beta) \\
&= \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha \mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha H_{\lambda\sigma}^\alpha + \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta \mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\beta \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta H_{\lambda\sigma}^\beta \\
E_{total} &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\alpha \mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta H_{\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m P_{\lambda\sigma}^\beta \mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\beta \\
E_{total} &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma}^m \left[(P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta) H_{\lambda\sigma} + P_{\lambda\sigma}^\alpha \mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta \mathcal{F}_{\lambda\sigma}^\beta \right] \tag{4.73}
\end{aligned}$$

A Equação (4.73) nos permite calcular a energia de Hartree-Fock de um sistema de camada aberta.

Resumo do método UHFR:

1. Especificar as coordenadas geométricas, conjunto de funções de base e ocupação orbital (carga e multiplicidade).
2. Especificar as matrizes densidade de cargas: \mathbf{P}^α , \mathbf{P}^β e \mathbf{P}^T

$$P_{\lambda\sigma}^\alpha = \sum_p^{n^\alpha} (c_{\lambda p}^\alpha)^* c_{\sigma p}^\alpha$$

$$P_{\lambda\sigma}^\beta = \sum_p^{n^\beta} (c_{\lambda p}^\beta)^* c_{\sigma p}^\beta$$

$$P_{\lambda\sigma}^T = P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta$$

3. Calcular \mathbf{H} , \mathbf{G}^α , \mathbf{G}^β e \mathbf{S}

$$S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle$$

$$H_{rs} = \langle \phi_r | h(1) | \phi_s \rangle;$$

$$G_{rs}^{\alpha} = \sum_{\lambda, \sigma}^m [P_{\lambda, \sigma}^T \langle \phi_r \phi_{\lambda} | \phi_s \phi_{\sigma} \rangle - P_{\lambda, \sigma}^{\alpha} \langle \phi_r \phi_{\lambda} | \phi_{\sigma} \phi_s \rangle].$$

$$G_{rs}^{\beta} = \sum_{\lambda, \sigma}^m [P_{\lambda, \sigma}^T \langle \phi_r \phi_{\lambda} | \phi_s \phi_{\sigma} \rangle - P_{\lambda, \sigma}^{\beta} \langle \phi_r \phi_{\lambda} | \phi_{\sigma} \phi_s \rangle].$$

4. Calcular as matrizes ortogonalizantes $\mathbf{S}^{1/2}$ e $\mathbf{s}^{1/2}$

$$\mathbf{s} = \mathbf{U}^{\dagger} \mathbf{S} \mathbf{U}$$

$$\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{1/2} \mathbf{U}^{\dagger}$$

5. Calcular as matrizes de Fock: \mathbf{F}^{α} , \mathbf{F}'^{α} , \mathbf{F}^{β} e \mathbf{F}'^{β}

$$\mathbf{F}^{\alpha} = \mathbf{H} + \mathbf{G}^{\alpha} \rightarrow \mathbf{F}'^{\alpha} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}^{\alpha} \mathbf{S}^{-1/2}$$

$$\mathbf{F}^{\beta} = \mathbf{H} + \mathbf{G}^{\beta} \rightarrow \mathbf{F}'^{\beta} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{F}^{\beta} \mathbf{S}^{-1/2}$$

6. Diagonalizar \mathbf{F}'^{α} e \mathbf{F}'^{β} para obter \mathbf{C}'^{α} e \mathbf{C}'^{β} , \mathcal{E}^{α} e \mathcal{E}^{β} . \mathbf{C}'^{α} e \mathbf{C}'^{β} e \mathcal{E}^{α} e \mathcal{E}^{β} são os autovetores e autovalores de \mathbf{F}'^{α} e \mathbf{F}'^{β} , respectivamente.

7. Calcular as matrizes dos coeficientes: \mathbf{C}^{α} e \mathbf{C}^{β}

$$\mathbf{C}^{\alpha} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'^{\alpha}$$

$$\mathbf{C}^{\beta} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'^{\beta}$$

8. Calcular as novas matrizes densidades: \mathbf{P}^{α} , \mathbf{P}^{β} e \mathbf{P}^T (passo 2)

9. Se $\mathbf{P}_{i+1}^T = \mathbf{P}_i^T$, o SCF convergiu e podemos calcular as propriedades de interesse. Se $\mathbf{P}_{i+1}^T \neq \mathbf{P}_i^T$, então volte ao passo 5 com a nova matriz densidade.

O principal problema com o método UHF é a contaminação de spin. Um único determinante de Slater de diferentes orbitais para diferentes spins não é uma função de onda satisfatória para o operador de spin S^2 . O estado fundamental fica contaminado com estados excitados. Se o sistema é um *dublete*, então

$$\langle S^2 \rangle = s(s+1) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = 0,75.$$

Se o valor encontrado for maior do que 0,75, então provavelmente existe contaminação com o estado *quadrublete*. Se em um cálculo, encontrarmos valores menores do que 0,8, então o cálculo está razoável. No entanto, se o valor for maior do 1,0, então a função de onda não está boa e devemos repensar o cálculo.

O método HF (RHF ou UHF) consegue calcular 98% da energia total do sistema. No entanto, os dois por centos restantes, *chamada de energia de correlação dinâmica*, é de fundamental importância para a correta descrição das ligações químicas e interações intermoleculares de natureza dispersiva.

4.3 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DE MUITOS CORPOS

Nesta seção, vamos formular a teoria de perturbação de muitos corpos (MPPT) desenvolvida por Rayleigh e Schrödinger (RSPT). A RSPT foi inicialmente aplicada a sistemas de muitos corpos por *C. Moller e M. S. Plesset*. Por isso, muitas vezes ela é chamada de *Teoria de Perturbação de Moller-Plesset* (MPPT). Uma das vantagens da teoria de perturbação é que ela é extensiva, ou seja, a energia de correlação obtida com a teoria de perturbação é proporcional ao número de átomos do sistema, como no caso Hartree-Fock, não importando quantos termos se usa na expansão.

A ideia da teoria de perturbação consiste em começar com um sistema simples em que a solução matemática exata seja conhecida, e, em seguida, vai adicionando-se termos de correções que representam as perturbações da energia e da autofunção do sistema na obtenção da solução do sistema real.

Suponha que desejássemos resolver o problema de autovalor

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_i\rangle = \mathcal{E}_i|\psi_i\rangle,$$

onde $\hat{\mathcal{H}}$ representa o hamiltoniano do sistema real; $|\psi_i\rangle$ representa os autoestados e E_i os respectivos autovalores. Suponha ainda que a solução exata do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$ não perturbado seja conhecida, ou seja, sabemos como resolver a Equação

$$\hat{\mathcal{H}}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (4.74)$$

Vamos supor ainda que o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ possa ser escrito como $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \mathcal{V}$ onde \mathcal{V} representa uma pequena perturbação do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$. Intuitivamente, esperamos que \mathcal{E}_i e ψ_i estejam próximos de $E_i^{(0)}$ e $\Psi_i^{(0)}$, respectivamente, se a perturbação \mathcal{V} for relativamente pequena. A ideia é melhorar as autofunções e os autovalores do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$ de tal modo que se tornem cada vez mais próximos dos autovalores e autofunções do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$. Uma maneira de se fazer isso é introduzir um parâmetro real λ de tal modo que

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \mathcal{V}. \quad (4.75)$$

Quando $\lambda = 0$, o sistema não é perturbado e quando $\lambda = 1$, o sistema estará completamente perturbado. A Equação (4.75) faz com que \mathcal{E}_i e $|\psi_i\rangle$ dependa parametricamente de λ , ou seja, $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i(\lambda)$ e $|\psi_i\rangle = |\psi_i(\lambda, q)\rangle$, onde q representa o conjunto das coordenadas da função de onda. Portanto, podemos expandir \mathcal{E}_i e $|\psi_i\rangle$ em séries de potências de λ , isto é,

$$\mathcal{E}_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (4.76)$$

$$|\psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (4.77)$$

onde

$$E_i^{(n)} = \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n E_i}{d\lambda^n} \right]_{\lambda=0} \quad \text{e} \quad |\Psi_i^{(n)}\rangle = \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n |\Psi\rangle}{d\lambda^n} \right]_{\lambda=0}.$$

O termo $E_i^{(n)}$ é a correção de ordem n da energia e o termo $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ é a correção de ordem n da função de onda. Gostaríamos de expressar essas quantidades em termos das energias de ordem zero e dos elementos da matriz de perturbação \mathcal{V} entre as funções de onda não perturbadas, ou seja, $\langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_j^{(0)} \rangle$. Vamos supor que as autofunções do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$ sejam ortonormalizadas, isto é,

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij}.$$

Além disso, vamos escolher uma normalização de $|\psi_i\rangle$ de tal maneira que $\langle \Psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle = 1$. Essa última condição é chamada de normalização intermediária e pode sempre ser feita amenos que $\Psi_i^{(0)}$ e ψ_i sejam ortogonais. Multiplicando (4.77) à esquerda por $\langle \Psi_i^{(0)} |$ e usando as condições de normalização descritas anteriormente, obtemos

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \psi_i \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad (4.78)$$

A Equação (4.78) mostra que todos os coeficientes de λ devem ser nulos, isto é,

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.79)$$

Substituindo (4.76) e (4.77) na Equação

$$\hat{\mathcal{H}} |\psi_i\rangle = [\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \mathcal{V}] |\psi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\psi_i\rangle,$$

obtemos

$$\begin{aligned} & [\hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \mathcal{V}] (|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) (|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots). \end{aligned}$$

Igualando os coeficientes de mesma potência de λ , temos

$$n = 0 \quad \hat{\mathcal{H}}_0 \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (4.80)$$

$$n = 1 \quad \hat{\mathcal{H}}_0 \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle + \mathcal{V} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(1)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (4.81)$$

$$n = 2 \quad \hat{\mathcal{H}}_0 \left| \Psi_i^{(2)} \right\rangle + \mathcal{V} \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(2)} \right\rangle + E_i^{(1)} \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(2)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (4.82)$$

$$\begin{aligned} n = 3 \quad \hat{\mathcal{H}}_0 \left| \Psi_i^{(3)} \right\rangle + \mathcal{V} \left| \Psi_i^{(2)} \right\rangle \\ = E_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(3)} \right\rangle + E_i^{(1)} \left| \Psi_i^{(2)} \right\rangle + E_i^{(2)} \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle + E_i^{(3)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.83)$$

Multiplicando estas equações à esquerda por $\left\langle \Psi_i^{(0)} \right|$ e usando as relações de ortonormalidades (4.79) obtemos as expressões para as correções de ordem n das energias:

$$E_i^{(0)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \right| \hat{\mathcal{H}}_0 \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (4.84)$$

$$E_i^{(1)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \right| \mathcal{V} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (4.85)$$

$$E_i^{(2)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \right| \mathcal{V} \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle \quad (4.86)$$

$$E_i^{(3)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \right| \mathcal{V} \left| \Psi_i^{(2)} \right\rangle \quad (4.87)$$

Se resolvermos as equações (4.80)-(4.83) para $\left| \Psi_i^{(n)} \right\rangle$, podemos determinar as correções das energias de ordem n . Por exemplo, para a Equação (4.81), devemos ter

$$\left[E_i^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}_0 \right] \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle = \left[\mathcal{V} - E_i^{(1)} \right] \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = \left[\mathcal{V} - \left\langle \Psi_i^{(0)} \right| \mathcal{V} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \right] \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (4.88)$$

A Equação (4.88) não é uma equação de autovalor, ou seja, é uma equação integro-diferencial não homogênea. Uma das maneiras de resolver esta equação é expandir $\left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle$ em termos das autofunções do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$, isto é,

$$\left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle = \sum_n c_n^1 \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle. \quad (4.89)$$

O sobrescrito de c_n^1 é para nos lembrarmos de que esses coeficientes se referem à expansão de $\left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle$. Lembre-se que as autofunções do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$ formam um conjunto completo e são ortonormais. Para determinarmos o coeficiente c_n^1 multiplicamos (4.89) à esquerda por $\left\langle \Psi_n^{(0)} \right|$, ou seja,

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = c_n^1. \quad (4.90)$$

De (4.79), sabemos que $c_i^1 = 0$. Portanto, (4.89) pode ser escrita como

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (4.91)$$

Multiplicando (4.88) à esquerda e usando o fato de que as autofunções $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ são ortogonais, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n^{(0)} | E_i^{(0)} - \hat{\mathcal{H}}_0 | \Psi_i^{(1)} \rangle &= \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} - E_i^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \\ \langle \Psi_n^{(0)} | E_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle - \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \Psi_i^{(1)} \rangle &= \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle - \langle \Psi_n^{(0)} | E_i^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (4.92)$$

$$\begin{aligned} [E_i^{(0)} - E_n^{(0)}] \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle &= \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \\ \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned} \quad (4.93)$$

Substituindo (4.93) em (4.91), obtemos a correção de primeira ordem para a função de onda:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} |\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (4.94)$$

Usando (4.91) em (4.86) e depois usando (4.93), obtemos uma expressão para a correção de segunda ordem da energia:

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq i} \langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \\ E_i^{(2)} &= \sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned} \quad (4.95)$$

Para a correção de terceira ordem da energia, $E_i^{(3)}$, procedemos de modo inteiramente análogo ao feito para o caso da correção de segunda ordem. Primeiro, expandimos a função de segunda de segunda ordem, $\Psi_i^{(2)}$, em termos das autofunções do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$, ou seja,

$$|\Psi_i^{(2)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle. \quad (4.96)$$

Em seguida, multiplicamos (4.82) à esquerda por $\langle \Psi_n^{(0)} |$, ou seja,

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \{ \hat{\mathcal{H}}_0 | \Psi_i^{(2)} \rangle + \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \} = \langle \Psi_n^{(0)} | \{ E_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + E_i^{(1)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + E_i^{(2)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \}$$

$$\left[E_i^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (4.97)$$

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle = \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle - E_i^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (4.98)$$

Usando (4.94) em (4.98), temos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle &= \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} - \frac{E_i^{(1)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} - E_i^{(1)} \frac{\overbrace{\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle}^{\delta_{nk}}}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle &= \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} - E_i^{(1)} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \end{aligned} \quad (4.99)$$

Usando (4.99) em (4.96), obtemos a correção de segunda ordem para a função de onda:

$$\begin{aligned} |\Psi_i^{(2)}\rangle &= \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle \\ &= \sum_{n \neq i} \left\{ \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \right. \\ &\quad \left. - E_i^{(1)} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right\} |\Psi_n^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (4.100)$$

Para obter a correção de terceira ordem da energia, substituímos (4.96) em (4.87) e em seguida usamos (4.100), ou seja,

$$\begin{aligned}
E_i^{(3)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(2)} \rangle = \sum_{n \neq i} \langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle \\
&= \sum_{n \neq i} \langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)} E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} - E_i^{(1)} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \\
&= \sum_{n, k \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} \\
&\quad - E_i^{(1)} \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \\
E_i^{(3)} &= \sum_{n, k \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_k^{(0)} \rangle \langle \Psi_k^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} \\
&\quad - E_i^{(1)} \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \tag{4.101}
\end{aligned}$$

A fórmula (4.101) nos permite calcular a correção de terceira ordem da energia em termos do espectro do hamiltoniano não perturbado $\hat{\mathcal{H}}_0$.

4.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade objetiva calcular a energia de um sistema diretamente da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, calcular a energia sem ter que calcular a função de onda. Neste sentido, temos que a variável básica da DFT é a densidade $\rho(\mathbf{r})$. como veremos adiante, este procedimento é correto e computacionalmente rápido. As primeiras tentativas de se calcular a energia usando apenas a densidade eletrônica surgiram bem cedo na mecânica quântica. Nas próximas secções descreveremos alguns destes modelos que obtiveram algum sucesso no cálculo da energia. Os modelos que procuram calcular a energia usando apenas a densidade eletrônica são chamados de DFT livre de orbitais ou, na sigla em Inglês, OFDFT (Orbital Free DFT).

4.4.1 O modelo de Thomas-Fermi

Na derivação do modelo de Thomas-Fermi (1927,1928), seguiremos de perto a dedução apresentada por Robert Parr e Witao Yang em seu livro “*Density Fucntional Theory of átomos and molecules, página 47*”. Neste modelo, Thomas e Fermi fazem considerações estatísticas para obter uma fórmula aproximada para o funcional da energia cinética.

A hipótese fundamental levantada por Thomas (1927) é que “*os elétrons estão distribuídos uniformemente em um espaço de fase hexa-dimensional na razão de dois elétrons para cada unidade de volume h^3 e que existe um campo de potencial efetivo formado pelas cargas nucleares e pela distribuição dos elétrons*”. Com essa hipótese, Thomas construiu seu modelo.

Na derivação mostrada por Parr & Yang, começamos dividindo o espaço em pequenos cubos de lados l e volume $V = l^3$. Cada um destes cubos é ocupado por certo número de elétrons N que pode variar de cubo para cubo. Além disso, vamos supor que os cubos são independentes uns dos outros e que os elétrons dentro de cada cubo se comportam como se fossem férmions independentes à 0 K, ou seja, obedecem à estatística de Fermi-Dirac.

A partir da solução da equação de Schrödinger para uma partícula tridimensional em um poço de potencial infinito, os níveis de energia em cada cubo são dados por

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2, \quad (4.102)$$

onde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ e $R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Isolando R em (4.102), obtemos

$$R = \left(\frac{8ml^2 \mathcal{E}}{h^2} \right)^{1/2}.$$

Para grandes valores de R , ou seja, para números quânticos altos, o número de níveis de energia em cada cubo com energia menor do que \mathcal{E} pode ser aproximado pelo volume da primeira octante de uma esfera de raio R no espaço \mathbb{N}^3 , onde $\mathbb{N} = \{1, 2, 3, 4, \dots\}$, ou seja,

$$N_{\text{níveis}} = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 \mathcal{E}}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{3/2}, \quad (4.103)$$

onde $N_{\text{níveis}}$ é o número de níveis de energia com energia menor do que \mathcal{E} . A densidade de estado $\delta_e = \delta_e(\mathcal{E})$ compreendido no intervalo de energia $\Delta\mathcal{E}$ é dada por

$$\delta_e = \frac{N_{\text{níveis}}(\mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}) - N_{\text{níveis}}(\mathcal{E})}{\Delta\mathcal{E}},$$

ou

$$\delta_e \Delta\mathcal{E} = N_{\text{níveis}}(\mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}) - N_{\text{níveis}}(\mathcal{E}).$$

$$\delta_e \Delta \mathcal{E} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} (\mathcal{E} + \Delta \mathcal{E})^{3/2} - \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{3/2} \quad (4.104)$$

Expandindo o primeiro termo do lado direito de (4.104) em série de Taylor, obtemos

$$\begin{aligned} \delta_e \Delta \mathcal{E} &= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{3/2} + \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \frac{3}{2} \mathcal{E}^{1/2} \Delta \mathcal{E} + O((\Delta \mathcal{E})^2) - \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{3/2} \\ &= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \frac{3}{2} \mathcal{E}^{1/2} \Delta \mathcal{E} + O((\Delta \mathcal{E})^2). \end{aligned}$$

Se desprezarmos os termos de ordem $O((\Delta \mathcal{E})^2)$, obtemos

$$\begin{aligned} \delta_e \Delta \mathcal{E} &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} \Delta \mathcal{E} \\ \delta_e &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} \end{aligned} \quad (4.105)$$

A probabilidade de ocupação do estado com energia \mathcal{E} é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac $f(\mathcal{E})$:

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)}}$$

onde $\beta = -1/kT$, sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura; \mathcal{E} é a energia do estado considerado e μ o potencial químico. Quando $T \rightarrow 0$, $f(\mathcal{E}) \rightarrow 1$, ou seja, no limite de $T = 0$ temos que $f(\mathcal{E}) = 1$. A energia do mais alto nível que ainda contém eletrão é chamado de energia de Fermi, \mathcal{E}_F . Portanto, a 0 K a função de distribuição de Fermi-Dirac reduz a uma função degrau dada por

$$f(\mathcal{E}) = \begin{cases} 1 & \text{se } \mathcal{E} < \mathcal{E}_F \\ 0 & \text{se } \mathcal{E} > \mathcal{E}_F \end{cases} \quad \text{quando } \beta \rightarrow \infty \quad (4.106)$$

Isto significa que no limite de 0 K, todos os níveis com energia menor do que \mathcal{E}_F estão ocupados e todos os níveis com energia maior do que \mathcal{E}_F estão desocupados.

A energia total de cada cubo ou célula pode ser calculada somando as contribuições de cada nível de energia de cada cubo, isto é,

$$\begin{aligned} E_{cubo} &= 2 \int \mathcal{E} f(\mathcal{E}) \delta_e d\mathcal{E} = 2 \int \mathcal{E} \cdot 1 \cdot \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \\ &= 4\pi \left(\frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E}^{3/2} d\mathcal{E} \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \mathcal{E}_F^{5/2}, \end{aligned} \quad (4.107)$$

onde $\delta_e d\mathcal{E}$ é o número de níveis de energia entre \mathcal{E} e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. O fator 2 foi introduzido devido ao fato de que cada nível contém dois elétrons: um com spin α e outro com spin β . O número total N de elétrons em cada cubinho pode ser obtido fazendo

$$\begin{aligned} N &= 2 \int f(\mathcal{E}) \delta_e d\mathcal{E} = 2 \int_0^{\mathcal{E}_F} \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \mathcal{E}_F^{3/2} \end{aligned} \quad (4.108)$$

Dividindo (4.107) por (4.108), obtemos

$$\begin{aligned} E_{cubo} &= \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F \\ \mathcal{E}_F &= \frac{5E_{cubo}}{3N} \end{aligned} \quad (4.109)$$

Substituindo (4.109) em (4.107), obtemos

$$\begin{aligned} E_{cubo} &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \mathcal{E}_F^{5/2} = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \left(\frac{5E}{3N_n} \right)^{5/2} \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \left(\frac{5}{3N_n} \right)^{5/2} E_{cubo}^{3/2} E_{cubo} \end{aligned}$$

O que resulta em

$$\frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \left(\frac{5}{3N_n} \right)^{5/2} E_{cubo}^{3/2} = 1$$

Elevando ambos os lados a potência $2/3$, temos

$$\begin{aligned} 1 &= \left[\frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \left(\frac{5}{3N_n} \right)^{5/2} E_{cubo}^{3/2} \right]^{2/3} = \left(\frac{8\pi}{5} \right)^{2/3} \frac{2m}{h^2} l^2 \left(\frac{5}{3N_n} \right)^{5/3} E_{cubo} \\ &= \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{10m}{3h^2} l^2 \left(\frac{1}{N_n} \right)^{5/3} E_{cubo} = \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{10m l^5}{3h^2 l^3} \left(\frac{1}{N_n} \right)^{5/3} E_{cubo} \\ &= \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{10m}{3h^2} \frac{1}{l^3} \left(\frac{l^3}{N_n} \right)^{5/3} E_{cubo} \end{aligned}$$

Isolando E_{cubo} , temos que

$$\begin{aligned}
E_{cubo} &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{3h^2}{10m} l^3 \left(\frac{N_n}{l^3}\right)^{5/3} \\
&= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{3h^2}{10m} l^3 \rho^{5/3},
\end{aligned}$$

onde fizemos

$$\rho = \frac{N_n}{l^3}$$

que é a densidade eletrônica no cubinho. Somando as energias de todos os cubinhos e fazendo $l^3 \rightarrow 0$ obteremos a fórmula de Thomas-Fermi para a energia cinética em termos da densidade eletrônica:

$$E_{cin} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{3h^2}{10m} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.110)$$

onde fizemos

$$C_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{3h^2}{10m}.$$

Se considerarmos apenas as interações clássicas de interação elétron-elétron e elétron-núcleo, obtemos uma fórmula para o cálculo da energia de um átomo usando apenas a função densidade, ou seja,

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.111)$$

A Equação (4.111) pode ser resolvida usando a condição de normalização da densidade, ou seja, a integral da densidade sobre todo o espaço deve ser igual ao número total N de elétrons:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N.$$

Usando os multiplicadores de Lagrange, obtemos

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[E_{TF} - \mu \left(N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \right] = 0.$$

O que nos fornece

$$\mu = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}), \quad (4.112)$$

onde

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2$$

é o potencial eletrostático no ponto \mathbf{r} . Para um sistema poliatômico, o potencial eletrostático calculado no ponto \mathbf{r} é obtido usando a fórmula

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4.113)$$

onde Z_{α} representa a carga nuclear do núcleo α e \mathbf{R}_{α} representa o vetor posição do núcleo α . O potencial eletrostático é uma importante ferramenta a disposição dos químicos teóricos para localizar sites moleculares sujeitos a ataques *eletrofílicos*. Reagentes eletrofílicos preferem atacar moléculas em regiões onde a densidade eletrônica é maior, ou seja, sites onde o potencial eletrostático é mais negativo. O caso é um pouco mais complicado para os reagentes nucleófilos, pois as regiões em que eletrostático é mais positivo coincide com os núcleos atômicos. No entanto, se desconsiderarmos os núcleos e calcularmos o potencial eletrostático em uma superfície, digamos, superfície de van der Waals, então as regiões da superfície com potenciais mais positivos são candidatas aos ataques nucleofílicos. Na obtenção do potencial eletrostático, geralmente construímos uma superfície com densidade eletrônica de 0,002 elétrons/bohr³. Uma isosuperfície construída com esta densidade compreende pelo menos 95% da densidade de eletrônica e fornece uma boa ideia da dimensão molecular.

Infelizmente, a fórmula (4.111) quando aplicada a sistemas moleculares não conseguem prever a existência de ligações químicas. Esta deficiência aparece devido ao fato de não termos levado em conta a parte não clássica da energia cinética (correlação eletrônica) e a energia de troca.

4.4.2 Correção de von Weizsäcker

No caso da teoria de Hartree-Fock ou de Khon-Sham, ou seja, no modelo da partícula independente, a energia cinética pode ser calculada de modo exato por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.114)$$

onde T_s denota que o sistema é não interagente, ou seja, não estamos considerando a interação elétron-elétron diretamente, mas sim, a interação do elétron com um potencial médio gerado por todos os outros elétrons. A densidade eletrônica, no ponto \mathbf{r} , para este sistema é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_i^N \rho_i(\mathbf{r}). \quad (4.115)$$

Usando a propriedade hermitiana do operador laplaciano, a Equação (4.115) pode ser transformada em

$$\begin{aligned}
\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) &= \nabla^2 \left(\sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \right) = \nabla \left(\sum_i^N \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) \right) \\
&= \sum_i^N \nabla^2 \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) + \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) + \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \\
&= 2 \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) \\
\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_i^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) \tag{4.116}
\end{aligned}$$

Integrando os dois lados de (4.116), obtemos

$$\int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_i^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + 2 \sum_i^N \int \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{4.117}$$

Usando (4.114) em (4.117), temos

$$\begin{aligned}
\int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= -4T_s + 2 \sum_i^N \int \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
T_s &= -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_i^N \int \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
T_s &= -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_i^N \int |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\
T_s &= -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_i^N \int \left| \nabla \sqrt{\rho_i(\mathbf{r})} \right|^2 d\mathbf{r} \\
T_s &= -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_i^N \int \left| \frac{1}{2} \rho_i^{-1/2}(\mathbf{r}) \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \right|^2 d\mathbf{r} \\
T_s &= -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \sum_i^N \int \frac{|\nabla \rho_i(\mathbf{r})|^2}{\rho_i(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \tag{4.118}
\end{aligned}$$

ou

$$T_{\text{vw}} = -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \tag{4.119}$$

Na obtenção de (4.118), fizemos uso da relação $|\phi_i(\mathbf{r})| = \sqrt{\rho_i(\mathbf{r})}$. A Equação (4.119) é a fórmula de **Weizsäcker** para a energia cinética de um sistema infinito. Se o sistema for finito, então $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ quando $\mathbf{r} \rightarrow \infty$. Usando o teorema da divergência em (4.119), obtemos

$$T_{vw} = -\frac{1}{4} \oint \nabla \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{S} + \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (4.120)$$

O primeiro termo em (4.120) é uma integral de superfície que é nula quando $\mathbf{r} \rightarrow \infty$, pois para um sistema finito a densidade $\rho(\mathbf{r})$ é nula no infinito. Portanto, a energia cinética, na formulação de Weizsäcker, será dada por

$$T_{vw} = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (4.121)$$

A fórmula (4.121) é a fórmula de Weizsäcker para a energia cinética na aproximação da partícula independente. Esta fórmula é exata para sistemas de um elétron, como é o caso de átomos hidrogenóides.

4.4.3 Teorema fundamental de Hohenber-Khon

A fórmula de Thomas-Fermi é interessante, pois substitui as $3N$ variáveis espaciais da função de onda por apenas 3 variáveis espaciais, nominalmente, x, y, z . O principal problema com esse modelo é que, naquela época, não se sabia se poderia usar a densidade eletrônica como variável básica, isto é, a energia do sistema pode realmente ser obtida a partir da densidade eletrônica? A resposta a essa indagação foi dada por Hohenberg e Khon em 1964, quando eles demonstraram o **teorema fundamental da teoria do funcional da densidade**.

O teorema fundamental da teoria do funcional da densidade afirma que “o potencial externo $v(\mathbf{r})$ pode ser determinado univocamente, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ ”. O potencial externo $v(\mathbf{r})$ refere-se ao potencial gerado pelos núcleos e demais campos externos, como, por exemplo, campo elétrico ou campo magnético.

A prova deste teorema é bastante simples e é feita por absurdo (*reductio ad absurdum*). Considere dois potenciais externos $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ que difere um do outro mais do que uma constante aditiva, ou seja,

$$v - v' \neq k,$$

onde k é uma constante que pode ser inclusive igual a zero. Como $v \neq v'$, então devemos ter $\hat{\mathcal{H}} \neq \hat{\mathcal{H}}'$, onde $\hat{\mathcal{H}}'$ representa o hamiltoniano obtido a partir do potencial externo v' e $\hat{\mathcal{H}}$ o hamiltoniano obtido a partir do potencial v . Agora, considere Ψ'_0 e Ψ_0 duas funções de onda que produzem a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, de tal modo que Ψ'_0 seja a função de onda do estado fundamental do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}'$ e Ψ_0 a função de onda do estado fundamental do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$. De acordo com o teorema variacional e usando Ψ'_0 como função tentativa do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$, teremos

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}}' | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \Psi'_0 \rangle$$

ou

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v - v']d\mathbf{r},$$

onde E_0 e E'_0 representam as energias para os estados fundamentais dos hamiltonianos $\hat{\mathcal{H}}$ e $\hat{\mathcal{H}}'$, respectivamente. Agora, vamos usar Ψ_0 como função de onda tentativa para o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}'$, isto é,

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}' + \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v' - v]d\mathbf{r} \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r})[v - v']d\mathbf{r} \end{aligned}$$

ou

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r})[v - v']d\mathbf{r}.$$

Somando as duas equações anteriores, obtemos

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0. \quad (4.122)$$

Assumido que as funções Ψ_0 e Ψ'_0 **não sejam degeneradas**, a desigualdade (4.122) se mantém. Se as funções Ψ_0 e Ψ'_0 forem degeneradas, então não vale a desigualdade (4.122), pois não podemos afirmar que $E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi'_0 \rangle$ e $E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_0 \rangle$ e, conseqüentemente, não podemos usar o teorema variacional. Obviamente, a Inequação (4.122) é uma contradição. A contradição resultou do fato de supormos que dois potenciais externos diferentes pudessem ter a mesma densidade eletrônica. Conseqüentemente, existe uma relação biunívoca entre $\rho(\mathbf{r})$ e o potencial externo $v(\mathbf{r})$. Como $\rho(\mathbf{r})$ determina o número total de elétrons por integração, isto é,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N,$$

onde N representa o número total de elétrons do sistema, e $\rho(\mathbf{r})$ determina o potencial externa $v(\mathbf{r})$, então concluímos que $\rho(\mathbf{r})$ determina o hamiltoniano e, consequentemente, a função de onda e daí todas as propriedades, incluindo a energia E_v . O subscrito v na notação da energia E_v é para lembrarmos de que a energia é proveniente de uma função de onda associada ao potencial externo v .

Esta demonstração apresenta 3 importantes restrições: i) a densidade $\rho(\mathbf{r})$ deve produzir, por integração, o número total de elétrons do sistema; ii) a função densidade $\rho(\mathbf{r})$ deve estar associada a alguma função de onda que está associada a algum hamiltoniano que está associado a algum potencial externo $v(\mathbf{r})$; iii) a função de onda deve ser do estado fundamental, pois usamos o teorema variacional na demonstração. Na primeira restrição, dizemos que a função de onda é *N-representativa*; na segunda restrição, dizemos que a função de onda é *v-representativa* e o item iii) mostra que esta teoria é para o estado fundamental.

Como feito no caso da formulação de Thomas-Fermi, a energia total do sistema é costumeiramente particionada em 3 partes: energia cinética $T[\rho]$, energia de interação elétron-elétron $V_{ee}[\rho]$ e energia de interação núcleo-elétron, ou seja,

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho], \end{aligned} \quad (4.123)$$

Veja que os funcionais $T[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ só dependem dos elétrons, ou seja, eles são independentes do potencial externo. Portanto, podemos definir o funcional $F_{HK}[\rho]$ como sendo a soma destas duas quantidades, isto é,

$$F_{HK}[\rho] \equiv T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (4.124)$$

O funcional $F_{HK}[\rho]$ é conhecido como **funcional universal de Hohenberg-Khon**. Esse funcional é universal no sentido de que ele só depende dos elétrons, ou seja, não depende do potencial externo. Portanto, este funcional é o mesmo, tanto para um átomo quanto para uma proteína. Se conhecermos a exata forma do funcional $F_{HK}[\rho]$, teríamos uma fórmula exata para o cálculo da energia usando a densidade eletrônica. Portanto, a princípio, a teoria do funcional da densidade é exata. É importante observar que $V_{ee}[\rho]$ envolve tanto a parte clássica, interação de Coulomb $J[\rho]$, quanto a parte não clássica, isto é, a energia de troca, ou seja,

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{troca}.$$

4.4.4 Teorema variacional de Hohenber-Khon

O segundo teorema de Hohenberg-Khon estabelece o princípio variacional para a teoria do funcional da densidade. Esse teorema afirma que “*para qualquer densidade tentativa $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, temos que $E_0[\rho(\mathbf{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ ”, onde $E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ é a energia dada por (4.123) e $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga obtida a partir da função verdadeira do estado fundamental”. A igualdade só se mantém no caso em que $\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r})$.*

Para a demonstração do teorema variacional, suponha que Ψ_0 seja a função de onda do hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ e seja Ψ' uma função de onda tentativa, tal que a densidade eletrônica obtida a partir de Ψ' seja tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. De acordo com o teorema variacional, devemos ter

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} | \Psi' \rangle &\geq \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle \\ \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v | \Psi' \rangle &\geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v | \Psi_0 \rangle \\ \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | v | \Psi' \rangle &\geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | v | \Psi_0 \rangle \\ F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &\geq F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ E_v[\tilde{\rho}] &\geq E_0[\rho]. \end{aligned} \tag{4.125}$$

Na passagem da terceira linha para a quarta linha usamos o teorema fundamental de Hohenberg-Kohn que afirma que a energia cinética e a energia de interação elétron-elétron são funcionais da densidade, Equação (4.23).

4.4.5 Pesquisa restrita de Lieb-Levy

Como mencionado anteriormente, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ deve ser v -representável, isto é, essa densidade deve ser proveniente de um hamiltoniano que está associado a algum potencial v externo. Um importante aspecto que assumimos nas demonstrações dos teoremas de Hohenberg-Khon é que, durante o processo de minimização, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ se mantém v -representável com relação a variação do potencial externo. Mas, não está claro que a densidade que produz, por integração, o número total de elétrons se mantém no estado fundamental durante o processo de minimização. Outro aspecto no teorema fundamental de Hohenberg-Khon é que supomos, na demonstração, que a função de onda não é degenerada.

Levy, em seu artigo de 1979 da PNAS (PNAS, (76), 6062), propôs um procedimento para mostrar que a energia é um funcional da densidade eletrônica usando apenas a condição $\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, onde N representa o número total de elétrons e o subíndice zero denota a

densidade do estado fundamental. Este procedimento consiste, primeiro, em fazer uma pesquisa entre todas as funções de onda que sejam antissimétricas para encontrar aquelas que produzem a densidade do estado fundamental. Existem muitas funções tentativas que produzem a mesma densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. O problema é: dado a densidade $\rho_0(\mathbf{r})$, como encontrar a verdadeira função de onda Ψ_0 que por integração produz $\rho_0(\mathbf{r})$? O argumento de Levy-Lieb é que de todas as funções de onda, aquela que minimiza o funcional de Hohenberg-Khon é a verdadeira função de onda do estado fundamental. Usando o teorema variacional, podemos formular, matematicamente, este princípio como segue:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \text{Min}_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \\
&= \text{Min}_{\rho} \left\{ \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \right\} \\
&= \text{Min}_{\rho_0} \left\{ \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho_0} \left[\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.126}$$

Na primeira linha, estamos usando o teorema variacional da mecânica quântica. A ideia de Lieb-Levy está na segunda linha, que mostra que primeiro devemos pesquisar entre todas as funções de onda antissimétrica no espaço de Hilbert de N elétrons e selecionar aquelas que produzem a densidade ρ_0 (minimização interna aos colchetes). Uma vez encontrada todas as funções de onda antissimétrica que produzem ρ_0 , então devemos minimizar novamente, só que agora em relação à densidade ρ_0 (minimização interna às chaves). Esta minimização é garantida pelo segundo teorema de Hohenberg-Khon, Equação (4.125). Com isso, encontramos a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que está associada a verdadeira função de onda do estado fundamental Ψ_0 .

O primeiro termo entre os colchetes é, na verdade, o funcional de Hohenberg-Khon, isto é, $F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$. Com isso, podemos reescrever a Equação (4.126) como

$$E_0 = \text{Min}_{\rho} \left\{ F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\} = \text{Min}_{\rho} \{ E[\rho] \} \tag{4.127}$$

onde fizemos $E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})$. A pesquisa é chamada de restrita porque só pesquisamos no subconjunto de funções do espaço de Hilbert de N elétrons as funções antissimétrica que produzem a densidade ρ . Na pesquisa restrita de Levy, não fizemos referência à degenerescência da função de onda e nem da v -representabilidade da densidade. A única coisa que a pesquisa de Levy exige é que a densidade, por integração, produza o número total de elétrons e seja antissimétrica. Portanto, uma densidade tentativa deve ser positiva, contínua e normalizado para N e antissimétrica. Em conclusão, podemos dizer que a função de onda verdadeira associada a densidade ρ é aquela que minimiza o funcional de Hohenberg-Khon $F_{HK}[\rho]$.

4.4.6 Potencial químico

De acordo com Levy & Lieb, a densidade do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional da energia $E_v[\rho(\mathbf{r})]$. Qualquer função densidade que satisfaça as condições de N -representabilidade, isto é,

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0, \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \text{ e } \int |\nabla \tilde{\rho}(\mathbf{r})|^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty.$$

serve como densidade eletrônica. A condição $\int |\nabla \tilde{\rho}(\mathbf{r})|^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty$ garante que a densidade $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ seja contínua.

Usando a condição de que $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, e aplicando o princípio variacional (4.125), vemos que a densidade do estado fundamental deve ser tal que

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[E_v[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0,$$

resultando na equação de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right] = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.128)$$

O multiplicador de Lagrange μ é chamado de potencial químico, pois se refere à variação da energia com respeito à variação da densidade eletrônica. Usando (4.124) em (4.128), vemos que o potencial químico pode ser escrito como

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ef}, \quad (4.129)$$

onde $v_{ef} = v(\mathbf{r}) + \delta V_{ee}[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r})$ é chamado de potencial efetivo. Faremos uso desta equação na formulação do método de Kohn-Sham.

4.4.7 Formulação de Kohn-Sham

Na derivação das equações de Kohn-Sham, iniciamos escrevendo a energia total como um funcional da densidade de probabilidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ou seja,

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.130)$$

O subíndice v de E_v é usado aqui para nos lembrar que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ é representativa de algum potencial externo v , isto é, a densidade é proveniente de uma função de onda de algum hamiltoniano que está associado a algum potencial externo. $T[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética; $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia de interação elétron-núcleo; $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ representa o funcional da energia de interação elétron-elétron.

Usando a forma explicita do funcional da energia de interação elétron-núcleo, o funcional da energia pode ser escrito como

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.131)$$

Note que $T[\rho(\mathbf{r})]$ e $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ assim escritos são funcionais que dependem só dos elétrons.

A fórmula (4.131) mostra que a energia do sistema pode ser calculada usando somente a densidade eletrônica como variável fundamental. O problema é que não conhecemos a forma explicita dos funcionais $T[\rho(\mathbf{r})]$ e $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$. O que Khon & Sham propõem é o uso de orbitais moleculares no cálculo da energia $E_v[\rho(\mathbf{r})]$.

Dada uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ positiva, contínua e normalizada, $\rho(\mathbf{r})$ pode sempre ser decomposta em uma soma das densidades dos spin-orbitais moleculares, isto é,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\chi_i(\mathbf{x}_i)|^2. \quad (4.132)$$

Contudo, a decomposição pode não ser única. A falta de unicidade na decomposição de $\rho(\mathbf{r})$ é realmente uma dificuldade, pois existem muitos conjuntos de spin-orbitais diferentes que produzem a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$. Agora, se o sistema for não interagente, ou seja, se pudermos desprezar a interação elétron-elétron, então podemos construir uma função de onda antissimétrica como um determinante de Slater que descreve de modo exato um sistema não interagente. Neste caso, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode ser calculada por (4.132), e a sua decomposição será sempre única. Este mesmo procedimento foi feito no método de Hartree-Fock discutido anteriormente. A energia cinética $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ deste sistema não interagente, pode ser calculada de modo exato como

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_i) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i(\mathbf{x}_i) \right\rangle. \quad (4.133)$$

Em analogia com a definição do funcional universal de Hohenberg-khon $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, Khon & Sham definiram um hamiltoniano para o sistema não interação (fictício) como

$$\hat{H}_s = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N v_i^s(\mathbf{r}) = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_i^s(\mathbf{r}) \right) = \sum_i^N h_i^{ks}, \quad (4.134)$$

de tal modo que a densidade $\rho_s(\mathbf{r})$ do sistema não interagente é exatamente igual à densidade do sistema interagente, isto é, $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$. Aqui, \hat{H}_s representa o hamiltoniano não interagente e $v_i^s(\mathbf{r})$ representa o potencial não interagente. De modo geral, vamos usar o subscrito ou sobrescrito s para denotar sistema não interagente. A função de onda antissimétrica,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \cdots \chi_N|,$$

para este sistema não interagente, satisfaz (4.132) e (4.133) ao mesmo tempo. Contudo, não sabemos quem é o potencial v_s de (4.134). Se observarmos (4.129),

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})},$$

vemos que o potencial químico μ é o potencial que está relacionado com a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que, por definição, é igual à densidade $\rho_s(\mathbf{r})$. A ideia de Khon-Sham foi fazer

$$v_s = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Como o hamiltoniano \hat{H}_s , Equação (4.134), não tem a interação elétron-elétron, então os spin-orbitais χ_i 's devem satisfazer um conjunto de equações monoelétrônicas do tipo

$$\begin{aligned} \hat{h}_s \chi_i &= \varepsilon_i \chi_i \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s \right] \chi_i &= \varepsilon_i \chi_i, \end{aligned}$$

com a energia cinética $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ dada por (4.133). Na próxima seção, vamos derivar as equações monoelétrônicas de Kohn-Shma.

4.4.8 Derivação das equações monoelétrônicas de Khon-Sham

Para um sistema real, o funcional da energia é dado por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})].$$

É claro que, nesta Equação, não sabemos como calcular a energia cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ e nem a parte não clássica de $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$. A energia de interação núcleo-elétron $E_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser facilmente calculada. A interessante suposição de Khon & Sham foi supor que a maior parte da energia cinética é dada por $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ (Equação (4.133)). O que resta da energia cinética é uma pequena parte não clássica. Então, vamos rearranjar (4.130) de modo a tornar explícito, na fórmula, as componentes $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ e $J[\rho(\mathbf{r})]$, onde $J[\rho(\mathbf{r})]$ representa a componente clássica da interação elétron-elétron, ou seja, a energia de Coulomb:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + J[\rho(\mathbf{r})] + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]) \\ &\quad + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_x[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \tag{4.135}$$

O termo $(T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})])$ é a parte não clássica da energia cinética que é comumente chamada de energia de *correlação dinâmica*. O termo $(V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})])$ é a parte não

clássica da interação elétron-elétron, a qual denominaremos de *energia de troca*. Em (4.135), ainda fizemos as seguintes definições:

$$E_c[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.136)$$

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] \equiv V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.137)$$

Geralmente, juntamos as energias de correlação e troca em um só termo, chamada de energia de troca e correlação: $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_c[\rho(\mathbf{r})] + E_x[\rho(\mathbf{r})]$. A energia de troca e correlação é supostamente pequena em comparação com a energia total do sistema. Com estas definições, podemos reescrever (4.135) como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.138)$$

Todos os termos do lado direito de (4.138) são funcionais da densidade, e a densidade pode ser obtida a partir dos orbitais moleculares (Equação (4.132)). Portanto, podemos minimizar o funcional da energia diretamente em relação aos orbitais sujeitos às restrições de ortonormalidades, ou seja,

$$\int \chi_i(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij}.$$

Para usarmos o método dos multiplicadores de Lagrange, construímos um funcional auxiliar

$$A[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \left(\int \chi_i(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} - \delta_{ij} \right), \quad (4.139)$$

onde ε_{ij} são os multiplicadores de Lagrange. Expandindo (4.139), obtemos

$$\begin{aligned} A[\rho(\mathbf{x})] = & \sum_i^N \left\langle \chi_i(\mathbf{x}) \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \chi_i(\mathbf{x}) \right\rangle + J[\rho(\mathbf{x})] + E_{ne}[\rho(\mathbf{x})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{x})] \\ & - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \left(\int \chi_i(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} - \delta_{ij} \right) \end{aligned} \quad (4.140)$$

Minimizando (4.140) com relação ao orbital χ_i^* , obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(\mathbf{x})]}{\delta \chi_k^*} = & -\frac{1}{2}\nabla^2|\chi_k(\mathbf{x})\rangle + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{x})]}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \chi_k^*} + \frac{\delta E_{ne}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \chi_k^*} \\ & + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \chi_k^*} - \sum_j^N \varepsilon_{kj}|\chi_j(\mathbf{x})\rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.141)$$

Rearranjando os termos e usando o fato de que a derivada de (4.132) é dada por

$$\frac{\delta \rho}{\delta \chi_i^*} = \chi_i(\mathbf{x}),$$

obtemos

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\nabla^2|\chi_k(\mathbf{x})\rangle + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho}|\chi_k(\mathbf{x})\rangle + \frac{\delta E_{ne}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho}|\chi_k(\mathbf{x})\rangle + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho}|\chi_k(\mathbf{x})\rangle \\
& = \sum_j^N \varepsilon_{kj}|\chi_j(\mathbf{x})\rangle
\end{aligned} \tag{4.142}$$

Fatorando $|\chi_k(\mathbf{x})\rangle$, temos

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{ne}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho} \right\} |\chi_k(\mathbf{x})\rangle = \sum_j^N \varepsilon_{kj}|\chi_j(\mathbf{x})\rangle \tag{4.143}$$

Definindo o potencial efetivo v_{ef} como

$$\begin{aligned}
v_{ef} & \equiv \frac{\delta J[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{ne}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho} \\
& = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

onde

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{x})]}{\delta\rho},$$

obtemos

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef} \right\} |\chi_k(\mathbf{x})\rangle = \sum_j^N \varepsilon_{kj}|\chi_j(\mathbf{x})\rangle. \tag{4.144}$$

A matriz ε_{kj} em (4.144) é hermitiana e pode, portanto, ser diagonalizada por uma transformação unitária. Consequentemente, (4.144) se transforma nas equações monoelétrônicas de Khon-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef} \right\} |\chi_k(\mathbf{x})\rangle = \varepsilon_k |\chi_k(\mathbf{x})\rangle, \tag{4.145}$$

com o potencial efetivo v_{ef} dado por

$$v_{ef} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \tag{4.146}$$

Como o potencial efetivo v_{ef} depende dos orbitais, as equações monoelétrônicas de Khon-Sham só podem ser resolvidas iterativamente. A energia do sistema pode ser calculada usando (4.138), isto é,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.147)$$

Poderíamos, também, calcular a energia do sistema usando as energias monoelétrônicas dos orbitais de Khon-Sham (4.145). Escrevendo explicitamente os termos de $J[\rho(\mathbf{r})]$ e $E_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ da Equação (4.147), obtemos

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.148)$$

Vamos manipular a Equação (4.148) de tal modo a introduzir as energias dos orbitais monoelétrônicos em (4.148). Começamos escrevendo a energia de Coulomb como

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} = \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}.$$

Além disso, vamos somar e subtrair, na Equação (4.148), o termo

$$\int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Consequentemente, (4.148) se torna

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.149)$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \left\{ \sum_i^N \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.150)$$

Por outro lado, as energias dos orbitais podem ser calculadas usando (4.145):

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i &= \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_i) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right| \chi_i(\mathbf{x}_i) \right\rangle \\
&= \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_i) \left| \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right| \chi_i(\mathbf{x}_i) \right\rangle \\
&= \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i + \iint \frac{\rho_i(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int v(\mathbf{r})\rho_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
&\quad + \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{4.151}$$

Somando as energias de todos os orbitais, obtemos

$$\begin{aligned}
\sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\
&\quad + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.
\end{aligned} \tag{4.152}$$

Usando (4.152) em (4.150), obtemos uma fórmula para o cálculo da energia do estado fundamental em termos das energias dos orbitais de Khon-Sham:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \tag{4.153}$$

Como no caso do método de Hartree-Fock, a energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ não é simplesmente a soma das energias dos orbitais. Por quê?

4.4.9 Eq. de Khon-Sham para sistemas de camada fechadas

Para um sistema de camada fechada, a densidade eletrônica é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{4.154}$$

ou seja, os orbitais estão duplamente ocupados. Usando (1.60), a derivada de (4.154) é dada por

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \varphi_j^*(\mathbf{r})} = 2\varphi_j(\mathbf{r}). \tag{4.155}$$

Aqui, estamos usando $\varphi(\mathbf{r})$ para representar os orbitais duplamente ocupados. portanto, o somatório vai até $N/2$, onde N representa o número total de elétrons. Escrevendo a energia cinética $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ em termos dos orbitais, obtemos

$$E[\rho(\mathbf{r})] = 2 \sum_i^{N/2} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.156)$$

Minimização (4.156) em relação ao orbital $\varphi_k^*(\mathbf{r}_k)$ com a restrição de ortonormalidade dos orbitais, temos

$$\frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_k^*} = \frac{\delta}{\delta \varphi_k^*} \left[E[\rho(\mathbf{r})] - 2 \sum_{i,j}^{N/2} \varepsilon_{ij} \left(\int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i - \delta_{ij} \right) \right] = 0 \quad (4.157)$$

Expandindo $E[\rho(\mathbf{r})]$ em (4.157) e usando (4.155), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \varphi_k^*} &= 2 \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 |\varphi_k(\mathbf{r})\rangle \right) + 2 \left(\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \right) |\varphi_k(\mathbf{r})\rangle \\ &\quad - 2 \sum_j^{N/2} \varepsilon_{kj} |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle = 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \right) \right] |\varphi_k(\mathbf{r})\rangle &= \sum_j^{N/2} \varepsilon_{kj} |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right] |\varphi_k(\mathbf{r})\rangle &= \sum_j^{N/2} \varepsilon_{kj} |\varphi_j(\mathbf{r})\rangle, \end{aligned} \quad (4.158)$$

onde fizemos

$$v_{ef} = \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho}.$$

Fazendo uma transformação unitária em (4.158), obtemos as equações monoelétrônicas de Khon-Sham para sistemas de camadas fechadas:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right) |\varphi_k(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_k |\varphi_k(\mathbf{r})\rangle, \quad (4.159)$$

onde v_{ef} é dado por

$$v_{ef} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \quad (4.160)$$

A energia do sistema de camada fechada é dada por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = 2 \sum_k^{N/2} \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_k(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (4.161)$$

onde todas as componentes podem ser calculadas sem maiores dificuldades, exceto a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Infelizmente, não conhecemos uma expressão matemática para este termo. Como fizemos anteriormente, a energia total pode ser calculada usando as energias dos orbitais:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.162)$$

Características da teoria do funcional da densidade:

- A DFT apresenta a mesma forma das equações de Hartree, com um potencial local v_{ef} mais geral;
- O custo computacional é um pouco maior que as equações de Hartree, mas não muito maior;
- As equações de KS oferece uma maneira de incorporar a energia de correlação através do $v_{xc}(\mathbf{r})$. Portanto, podemos melhorar o funcional;
- Nos cálculos reais, usa-se um funcional $v_{xc}(\mathbf{r})$ aproximado, o que torna a DFT em cálculos reais ***não variacional***;
- As equações de Hartree-Fock contêm o operador não local de troca no hamiltoniano de um elétron. Portanto, Hartree-Fock não é um caso especial das equações de KS. As Equações (4.163) e (4.164) mostram explicitamente estas diferenças:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (4.163)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \hat{J}_j - \sum_{j \neq i} \hat{\mathcal{K}}_j \right] \varphi_i^{HF}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{HF}(\mathbf{r}). \quad (4.164)$$

Algoritmo de cálculo

1. $\rho_0(\mathbf{r})$
↓
2. $v_{\text{ef}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$
↓
3. $\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{ef}}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i^{ks}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{ks}(\mathbf{r})$
↓
4. $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i^{ks}|^2.$
↓
5. $E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$
↓
6. Convergiu?
Volta ao passo 2 ← $\rho(\mathbf{r})$ ← **Não** **Sim** → Cálculo das propriedades

4.4.10 Equações de Khon-Sham-Roothan

Na prática, expandimos os orbitais de Khon-Sham como combinações lineares de funções de base:

$$\varphi_i^{ks} = \sum_s^m c_{si} \phi_s.$$

Substituindo essa combinação linear na Equação de Kohn-Sham, obtemos

$$\hat{\mathcal{H}}^{ks} \left| \sum_s^m c_{si} \phi_s \right\rangle = \varepsilon_i \left| \sum_s^m c_{si} \phi_s \right\rangle, \quad (4.165)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}^{ks}$ é o operador de Kohn-Sham dado por

$$\hat{\mathcal{H}}^{ks} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (4.166)$$

Multiplicando (4.165) à esquerda por ϕ_r^* e integrando, obtemos

$$\left(\sum_s^m c_{si} \langle \phi_r | \hat{\mathcal{H}}^{ks} | \phi_s \rangle \right) = \varepsilon_i \left(\sum_s^m c_{si} \langle \phi_r | \phi_s \rangle \right), \quad (4.167)$$

onde $r = 1, 2, \dots, m$ e $i = 1, 2, \dots, m$. Por simplicidade, a Equação (4.167) pode ser escrita como

$$\sum_s^m c_{si} \mathcal{H}_{rs}^{ks} = \varepsilon_i \sum_s^m c_{si} S_{rs}, \quad (4.168)$$

para $r = 1, 2, \dots, m$ para cada $i (i = 1, 2, \dots, m)$; $\mathcal{H}_{rs}^{ks} = \langle \phi_r | \mathcal{H}^{ks} | \phi_s \rangle$; S_{rs} representa a integral de sobreposição dada por $S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle$. As equações (4.168) podem ser escritas em notação matricial:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (4.169)$$

onde

$$\mathbf{HC} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11}^{ks} & \mathcal{H}_{12}^{ks} & \mathcal{H}_{13}^{ks} & \cdots & \mathcal{H}_{1m}^{ks} \\ \mathcal{H}_{21}^{ks} & \mathcal{H}_{22}^{ks} & \mathcal{H}_{23}^{ks} & \cdots & \mathcal{H}_{2m}^{ks} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{H}_{m1}^{ks} & \mathcal{H}_{m2}^{ks} & \mathcal{H}_{m3}^{ks} & \cdots & \mathcal{H}_{mm}^{ks} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & c_{m3} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix}$$

e

$$\mathbf{SC} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \cdots & S_{1m} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \cdots & S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{m1} & S_{m2} & S_{m3} & \cdots & S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & c_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & c_{m3} & \cdots & c_{mm} \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_{mm} \end{pmatrix}.$$

As colunas da matriz \mathbf{C} são os coeficientes da combinação linear, isto é,

Orbital 1: $\varphi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 + c_{31}\phi_3 + c_{41}\phi_4 + \cdots + c_{m1}\phi_m$

Orbital 2: $\varphi_2 = c_{12}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + c_{32}\phi_3 + c_{42}\phi_4 + \cdots + c_{m2}\phi_m$

\vdots

Orbital m : $\varphi_m = c_{1m}\phi_1 + c_{2m}\phi_2 + c_{3m}\phi_3 + c_{4m}\phi_4 + \cdots + c_{mm}\phi_m$.

Na maioria das vezes, as funções de base não são ortogonais, pois estão centradas em átomos diferentes. Nos casos em que não são ortogonais, devemos ortogonalizá-las para que possamos resolver a Equações de KSR: $\mathbf{HC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$, que é uma equação de pseudovalor. Existem vários métodos de ortogonalização, como, por exemplo, a *ortogonalização de Per-Olov*

Lödin, o qual já foi discutido nas equações de Hartree-Fock-Roothan. Usando a ortogonalização de Per-Olov Lödin em (4.169), obtemos

$$\mathbf{H}'_{KS} \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \boldsymbol{\epsilon}, \quad (4.170)$$

onde definimos $\mathbf{H}'_{KS} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2}$. A Equação (4.170) é uma equação de *pseudoautovalor*, pois \mathbf{H}'_{KS} depende de \mathbf{C}' . A matriz \mathbf{C}' é a matriz cujas colunas são os *autovetores* \mathbf{H}'_{KS} que são os coeficientes da combinação linear dos orbitais ortogonalizados. A matriz $\boldsymbol{\epsilon}$ é uma matriz diagonal que contém os *autovalores* de \mathbf{H}'_{KS} . Para conseguirmos os coeficientes dos orbitais originais, fazemos

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'.$$

Podemos usar a matriz dos coeficientes \mathbf{C} para calcular uma nova densidade ρ . No caso de um sistema de camada fechada, ou seja, um sistema em que todos os orbitais são duplamente ocupados, a densidade ρ é dada por

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{j=1}^m \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = 2 \sum_{j=1}^m \left(\sum_t c_{tj}^* \phi_t^* \right) \left(\sum_u c_{uj} \phi_u \right) = \sum_{ut} \left[2 \sum_j c_{uj} c_{tj}^* \right] \phi_u \phi_t^* \\ &= \sum_{ut} P_{ut} \phi_u \phi_t^*, \end{aligned}$$

onde

$$P_{ut} = 2 \sum_j^m c_{uj} c_{tj}^*$$

São os elementos da matriz densidade de carga ou ordem de ligação \mathbf{P} que é formada pela soma dos produtos dos coeficientes de um par de base sobre todos os m orbitais duplamente ocupados. Esta matriz é dada por

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1m} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \cdots & P_{mm} \end{pmatrix}.$$

4.4.11 Resumo do SCF de Khon-Sham-Roothan

1. Especificar as coordenadas geométricas, conjunto de base e a ocupação orbital, isto é, carga e multiplicidade para o estado fundamental;
2. Especificar uma matriz densidade de carga inicial \mathbf{P}_i ;
3. Calcular a matriz de KS \mathbf{H}^{KS} e a matriz de sobreposição \mathbf{S} ;

4. Calcular a matriz ortogonalizante $\mathbf{S}^{-1/2}$:

$$\mathbf{s} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s} \mathbf{U}^\dagger$$

5. calcular a matriz \mathbf{H}'_{KS} :

$$\mathbf{H}'_{KS} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2}$$

6. Obter os autovetores \mathbf{C}' e autovalores ϵ de \mathbf{H}'_{KS} :

$$\mathbf{H}'_{KS} \mathbf{C}' = \epsilon \mathbf{C}'$$

7. Obter a matriz \mathbf{C} :

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'.$$

8. Calcular a nova matriz densidade \mathbf{P}_{i+1} :

$$P_{ut} = 2 \sum_j^m c_{uj} c_{tj}^*$$

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1m} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \cdots & P_{mm} \end{pmatrix}.$$

9. Calcular a nova densidade ρ_{i+1} :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ut} P_{ut} \phi_u \phi_t^*$$

10. Se $\mathbf{P}_{i+1} \cong \mathbf{P}_i$, então calcular as propriedades de interesse. Se $\mathbf{P}_{i+1} \neq \mathbf{P}_i$, então voltar ao passo 3 usando os novos coeficientes.

4.4.12 As integrais da matriz de Khon-Sham

A matriz \mathbf{H}^{KS} na formulação de Kohn-Sham é dividida em quatro matrizes, isto é,

$$\mathbf{H}^{KS} = \mathbf{T}_s + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{xc},$$

onde \mathbf{T}_s representa a energia cinética do sistema não interagente; \mathbf{V}_{en} é a energia de interação elétron-núcleo; \mathbf{V}_{ee} é a energia de Coulomb clássica de interação elétron-elétron e \mathbf{V}_{xc} representa a energia de troca e correlação. Os elementos da matriz \mathbf{H}^{KS} são dados por

$$\begin{aligned} H_{rs} &= \langle \phi_r | \hat{H}^{KS} | \phi_r \rangle = \left\langle \phi_r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right| \phi_r \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_s \right\rangle + \langle \phi_r | v_{ext}(\mathbf{r}) | \phi_s \rangle + \left\langle \phi_r \left| \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \phi_s \right\rangle \\ &+ \langle \phi_r | v_{xc}(\mathbf{r}) | \phi_s \rangle = T_S^{rs} + V_{en}^{rs} + V_{ee}^{rs} + V_{xc}^{rs}, \end{aligned}$$

onde

$$T_S^{rs} = \left\langle \phi_r \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_s \right\rangle = - \int \phi_r(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r};$$

$$V_{en}^{rs} = \left\langle \phi_r \left| -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right| \phi_s \right\rangle = - \int \phi_r(\mathbf{r}) \left(\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) \phi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r};$$

$$V_{ee}^{rs} = \left\langle \phi_r \left| \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \phi_s \right\rangle = \sum_{t=1}^m \sum_{u=1}^m P_{tu} \left\langle r_s \left| \frac{1}{r_{12}} \right| t_u \right\rangle;$$

$$V_{xc}^{rs} = \langle \phi_r | v_{xc}(\mathbf{r}) | \phi_s \rangle = \int \phi_r^*(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

As integrais V_{xc}^{rs} geralmente são muito complexas e quase sempre são integradas numericamente.

4.4.13 Funcionais de troca e correlação

Como já visto, o operador de troca e correlação é obtido a partir da derivada da energia de troca e correlação, ou seja,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.171)$$

Como mostra a Equação (4.171), o operador $v_{xc}(\mathbf{r})$ depende da posição \mathbf{r} , ou seja, de x, y e z . Mas, às vezes, alguns autores escrevem este operador em função da densidade, isto é, $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Consequentemente, este operador nos está dizendo o quanto que a energia varia quando há uma variação infinitesimal da densidade devido à variação das coordenadas x, y e z em uma região infinitesimal centrada em x, y e z . A principal dificuldade no cálculo da energia usando o esquema de Kohn-Sham é que não conhecemos $v_{xc}(\mathbf{r})$ explicitamente. Portanto, não temos como melhorar sistematicamente o cálculo da energia e propriedades dos sistemas, como fazemos, por exemplo, nos métodos pós-Hartree-Fock. A energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contém a parte não clássica da energia cinética (energia de correlação dinâmica) e a parte não clássica da energia de interação elétron-elétron (energia de troca). A parte não clássica da energia cinética é a diferença entre a energia cinética do sistema real e o sistema não interagente $E_c[\rho(\mathbf{r})]$. Essa diferença surge do fato de que as movimentações dos elétrons estão correlacionadas dinamicamente. Já a contribuição de troca ($E_x[\rho(\mathbf{r})]$) advém da antissimetria da função de onda e da auto-interação. A auto-interação aparece na integral de Coulomb,

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}.$$

Quando calculamos a interação entre as densidades $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r}')$, nos pontos \mathbf{r} e \mathbf{r}' , respectivamente, a densidade $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} , contém contribuições da densidade $\rho(\mathbf{r}')$ e vice-versa. Obviamente, não existe auto-interação dos elétrons. Portanto, devemos corrigir a auto-interação, a qual é feita pelo funcional de troca. No desenho de um novo funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, costumamos separar as contribuições de troca $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ e correlação $E_c[\rho(\mathbf{r})]$, ou seja,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_c[\rho(\mathbf{r})] + E_x[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.172)$$

4.4.13.1 Aproximação da densidade local (LDA)

Esta foi a primeira tentativa de se encontrar uma expressão matemática para o termo de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Hohenberg e Kohn mostram que se a densidade variar de modo extremamente lento, então podemos calcular a energia de troca e correlação pela fórmula

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (4.173)$$

onde $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Derivando (4.173), obtemos

$$\begin{aligned} v_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[\int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \right] \\ &= \mathcal{E}_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}(\rho)}{\delta \rho}. \end{aligned} \quad (4.174)$$

Separando o termo $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$ nas componentes de troca e correlação, obtemos

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_c(\rho) + \mathcal{E}_x(\rho).$$

O termo de troca pode ser obtido a partir da derivada funcional de energia de troca de Dirac, isto é,

$$\mathcal{E}_x(\rho) = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = -\left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}). \quad (4.175)$$

O termo de correlação é mais complicado e foi calculado por Vosko, Wilk, and Nusair (VWN); veja, por exemplo, o livro de Parr and Yang, “*Density functional theory of atoms and molecules*”, Appendix E; S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980). Consequentemente,

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = v_x^{LDA}(\mathbf{r}) + v_c^{LDA}(\mathbf{r}) = -\left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}) + v_{xc}^{VWN}(\mathbf{r}). \quad (4.176)$$

A energia de troca pode ser escrita explicitamente como

$$E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\rho) d\mathbf{r} = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (4.177)$$

4.4.13.2 Aproximação da densidade de spin local (LSDA)

A aproximação da densidade de spin local (LSDA) é um método que se similar ao método do Hartree-Fock não restrito (UHF), o qual permite conjuntos de orbitais espaciais diferentes para spins diferentes. É importante ressaltar que os teoremas de Hohenberg-Kohn não fazem referências aos orbitais. Este procedimento fornece melhores resultados para sistemas de camada aberta ou para sistemas que estão quase dissociados. A energia do sistema passa a ser função das densidades $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ e $\rho^\beta(\mathbf{r})$, ou seja,

$$E_{cx}^{LSDA} = E_{cx}^{LSDA}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})]$$

4.5 SISTEMA SPIN-POLARIZADO

5 CÁLCULO DE PROPRIEDADES MOLECULARES

5.1 FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO DA VELOCIDADE

A função de autocorrelação da velocidade (VAF – do inglês: *Velocity Autocorrelation Function*) expressa a dependência da função de correlação com a velocidade. Esta função pode nos dar informações relevantes sobre os processos dinâmicos que podem estar ocorrendo nos sistemas moleculares. O algoritmo de cálculo da VAF inicia-se com a escolha de uma origem no tempo. Esta origem pode ser o primeiro frame da trajetória, após a fase de equilíbrio, ou algum outro frame ao longo da trajetória onde desejamos começar o cálculo da VAF. Este tempo inicial, vamos denotar por t_0 . Armazenamos as componentes da velocidade v_i para cada átomo do sistema, ou seja,

$$v_i = v_x(t_0), v_y(t_0), v_z(t_0).$$

Podemos, neste ponto, calcular a primeira contribuição à VAF correspondendo a $t = 0$, a qual é definida fazendo a média do produto escalar $v_i(t_0) \cdot v_i(t_0)$ para todos os átomos ($i = 1 \cdots N$, onde N representa o número total de átomos), ou seja,

$$C_v(t = 0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [v_i(t = t_0) \cdot v_i(t = t_0)].$$

O próximo passo do algoritmo é calcular C_v para $t = t_0 + \delta t$, onde δt corresponde ao passo da trajetória da dinâmica com as respectivas componentes da velocidade:

$$v_i = v_x(t_0 + \delta t), v_y(t_0 + \delta t), v_z(t_0 + \delta t).$$

O próximo ponto da VAF pode ser calculado como

$$C_v(t = \delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [v_i(t = t_0) \cdot v_i(t = t_0 + \delta t)].$$

Este procedimento pode ser repetido para os passos subsequentes para obter a sequências de pontos da VAF usando a fórmula

$$C_v(t = n\delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [v_i(t = t_0) \cdot v_i(t = t_0 + n\delta t)]. \quad (5.1)$$

É costume denotarmos a fórmula (5.1) como

$$C_v(t) = \langle C_i(0) \cdot C_i(t) \rangle. \quad (5.2)$$

O processo descrito pela fórmula (5.1) pode ser continuado até o fim da simulação. No entanto, se para após um valor fixo de n e começa novamente um novo cálculo de VAF, iniciando-se em uma nova origem de tempo. A VAF final é obtida fazendo uma média de todos os valores das VAF's calculadas ao longo da simulação.

Para interpretarmos o significado da VAF, considere um único átomo no tempo zero. Neste instante, esse átomo possui uma velocidade v_i . De acordo com as leis da dinâmica de Newton, se esse átomo não interagir com nenhum outro átomo, então ele manterá sua velocidade v_i por todo o tempo de simulação. Isto significa que todos os pontos $C_v(t)$ apresentarão o mesmo valor e o gráfico de $C_v(t) \times n\delta t$ será uma reta horizontal ou quase horizontal se a força que está agindo no sistema for muito pequena. Por outro lado, se há forças de interação pequena entre os átomos do sistema, mas não desprezível, então esperamos que haja mudanças na magnitude e direção das velocidades dos átomos, ou seja, esperamos que o produto escalar de $v_i(t = t_0)$ com $v_i(t = t_0 + \delta t)$ na média diminua na medida em que a velocidade muda. Isto é, dizemos que a velocidade se descorrelaciona com o tempo. Em outras palavras, dizemos que os átomos esquecem das suas velocidades iniciais. O gráfico para este sistema fracamente correlacionado é um decaimento exponencial, o que revela a existência de forças fracas que lentamente destrói a correlação da velocidade. Este comportamento é característico de sistemas gasosos.

No caso de sistemas sólidos e líquidos, as forças de interações entre os átomos são fortes. Nestes casos, os átomos procuram posições de mínimas energias, ou seja, eles se movimentam no sentido de minimizar as forças atuantes neles. Nos sólidos, estas posições são extremamente estáveis e os átomos não podem escapar facilmente das suas posições de equilíbrio. Os seus movimentos são, portanto, oscilatórios, em um movimento de vai e vem. Neste caso, o gráfico da VAF será oscilatório, com valores positivos e negativos, mas que decaem no tempo devido as fortes forças de interações que destroem as correlações das velocidades. É semelhante ao gráfico de um oscilador harmônico amortecido.

No caso dos líquidos, temos um comportamento similar ao observado nos sólidos, exceto que os átomos não apresentam posições fixas, como as observadas nos sólidos. Os movimentos difusos dos átomos destroem rapidamente qualquer movimento oscilatório. A VAF pode, nestes casos, mostrar apenas uma oscilação superamortecida, ou seja, uma função com apenas um mínimo antes de decair para zero. Isto pode ser considerado como sendo uma colisão entre dois átomos antes que eles se ricocheteiam um do outro e se difunde novamente.

5.2 SISTEMA SPIN-POLARIZADO

5.3 SISTEMA SPIN-POLARIZADO

