

2.3 Problema Geral de Muitos Elétrons

O caso geral de um sistema de M núcleos atômicos e N elétrons interagindo entre si pode ser tratado através da Equação de Schrodinger escrita na forma

$$\left[\sum_{A=1}^M \frac{\hat{p}_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] |\Psi\rangle = E_T |\Psi\rangle \quad (2.81)$$

sendo Z_A e M_A o número atômico e massa atômica do núcleo a , respectivamente.

Usando a **aproximação de Born-Oppenheimer**, podemos separar a dinâmica dos núcleos da dinâmica dos elétrons tal que

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \sum_e \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) \Phi_e(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.82)$$

onde a função eletrônica $\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\})$ depende parametricamente do conjunto de posições dos núcleos $\{\mathbf{R}_A\}$. A equação de Schrodinger para a parte eletrônica, em unidades atômicas, fica então na forma

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B \neq A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \right] \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{\text{ele}}(\{\mathbf{R}_A\}) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.83)$$

onde $E_{\text{ele}}(\{\mathbf{R}_A\})$ é a energia eletrônica que depende parametricamente da posição dos núcleos atômicos. A parte que representa a dinâmica dos núcleos é escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + E_{\text{ele}}(\{\mathbf{R}_A\}) \right] \Phi(\{\mathbf{R}_A\}) = E_T \Phi(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.84)$$

sendo E_T a energia total do sistema.

Nosso intuito é resolver a Eq. (2.83) que é o problema eletrônico de diversos sistemas em Química Quântica. EM seguida, voltaremos a Eq. (2.84) afim de analisar como as configurações eletrônicas das moléculas podem determinar seus estados de vibração e rotação.