

Química Computacional

2024-2025

Paulo J. Costa

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
Computational Chemistry & Molecular Interactions Lab

Aula 5



1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.3 Anti-simetria ou o Princípio de Exclusão de Pauli

Funções de spin

O Hamiltoniano electrónico depende apenas das coordenadas espaciais dos electrões, contudo, para descrever completamente um electrão é necessário o spin (**funções de spin**)

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 ; \text{ com } \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (1)$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 ; \text{ com } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

os electrões passam a ser descritos por 3 coordenadas espaciais $\vec{r}$ e uma coordenada de spin ω

Se $\mathbf{x} = \{r, \vec{\omega}\}$, a função de onda para N electrões é dado por $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.3 Anti-simetria ou o Princípio de Exclusão de Pauli

Antisimetria da função de onda

O operador Hamiltoniano não envolve a coordenada de spin ω e portanto, não basta a função de onda depender do spin para descrever o electrão. Desta forma, introduzimos um requisito adicional a Φ com base no **princípio de antissimetria**

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2)$$

Uma função de onda multi-electrónica tem de ser antisimétrica em relação à troca da coordenada $\mathbf{x} = \{\vec{r}, \omega\}$ de dois electrões

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Orbitais Espaciais e Spin Orbitais

Orbital: função de onda que descreve uma única partícula, um electrão.

Assumimos que as orbitais moleculares espaciais formam um conjunto ortonormal

$$\int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3)$$

ψ_i é uma função do vector posição $\vec{r}$. Descreve a distribuição espacial do electrão tal que $|\psi_i|^2 dr$ é a **probabilidade de encontrar o electrão** no elemento de volume dr

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Orbitais Espaciais e Spin Orbitais: expansão em termos da função de onda

Recorde que uma função arbitrária f podia ser expandida de forma exacta como,

$$f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{onde } a_i \text{ são constantes} \quad (4)$$

Note também que na prática só podemos trabalhar com conjuntos finitos (logo não completos) de orbitais espaciais: $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

O conceito de spin orbital

Spin orbital $\chi(\mathbf{x})$: função de onda para um electrão que descreve a sua distribuição espacial e o seu spin $\mathbf{x} = \{\vec{r}, \omega\}$

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) & \text{spin } \uparrow \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) & \text{spin } \downarrow \end{cases} \quad (5)$$

A partir de cada orbital espacial podemos formar duas spin orbitais distintas! Como $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ podemos formar um conjunto de $2K$ spin orbitais $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$

$$\begin{cases} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) = \psi_i(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) = \psi_i(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (6)$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

O conceito de spin orbital

Se as orbitais espaciais são ortonormais então também as spin orbitais são ortonormais

$$\int d\vec{r} \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (7)$$

A função de onda apropriada para descrever um electrão, é uma spin orbital $\chi_i(\mathbf{x})$. Mas então quais as funções de onda apropriadas para **um conjunto de electrões**?

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Produtos de Hartree

Vamos começar por discutir um sistema mais simples constituído por **electrões que não interagem**. Por conseguinte, podemos escrever o Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (8)$$

$h(i)$: o operador que descreve as energias cinética e potencial do electrão i . A repulsão **electrão-electrão é desprezada** (ou os efeitos de repulsão electrónica são **considerados de forma média**).

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \mathcal{E}_j\chi_j(\mathbf{x}_i) \quad (9)$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Produtos de Hartree

Como $\mathcal{H}$ é uma soma de Hamiltoneanos $h(i)$, a função de onda é um produto de funções de onda (spin orbitais) monoelectrónicas

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (10)$$

Ψ^{HP} é uma função própria de $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H}\Psi^{HP} = E\Psi^{HP} \quad (11)$$

Com E igual à soma das energias das spin orbitais ($E = \mathcal{E}_i, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_K$)

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Produtos de Hartree

Qual é o problema? O produto de Hartree é uma função de onda descorrelacionada (os electrões são independentes). A probabilidade de encontrar o electrão i no elemento de volume $d\mathbf{x}_i$

$$|\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)| d\mathbf{x}_2 \dots |\chi_k(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N \quad (12)$$

é igual ao produto das probabilidades! A probabilidade de encontrar um electrão-1 numa dada região do espaço é **independente** da posição do electrão-2: **podem estar no mesmo espaço!**

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater

O produto de Hartree tem dois problemas fundamentais:

- Não tem em consideração o facto de os electrões serem partículas **indistinguíveis**:
- Não respeita o princípio de **anti-simetria**

Vamos considerar 2 electrões. O electrão-1 é colocado em χ_i e o electrão-2 em χ_j :

$$\psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \quad (13)$$

Se por outro lado o electrão-1 é colocado em χ_j e o electrão-2 em χ_i :

$$\psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (14)$$

Os electrões são **distinguíveis**!

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater

Podemos no entanto obter uma função de onda que não distingue os dois electrões e que satisfaz o princípio de anti-simetria através duma **combinação linear dos dois produtos de Hartree**:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-\frac{1}{2}}(\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)) \quad (15)$$

o valor $2^{-\frac{1}{2}}$ é uma constante de normalização

o sinal "−" garante que $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$

se os electrões ocuparem a mesma spin orbital ($i = j$), $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$

Cumpramos o princípio de exclusão de Pauli: a mesma spin orbital só pode ser ocupada por um electrão

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater

Podemos escrever a nossa função de onda antisimétrica

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-\frac{1}{2}}(\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)) \quad (16)$$

sob a forma de um determinante

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (17)$$

denominado **Determinante de Slater**.

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater

Generalizando para N electrões

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (18)$$

os elementos de cada linha correspondem a um electrão específico e os elementos de cada coluna correspondem a uma spin orbital específica. Temos N electrões a ocupar N spin orbitais $\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)$ sem especificar em qual orbital.

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (19)$$

- o que acontece se trocarmos as coordenadas de dois electrões?
- o que acontece se dois electrões ocuparem a mesma spin orbital?

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (20)$$

- o que acontece se trocarmos as coordenadas de dois electrões? Trocar 2 linhas
- o que acontece se dois electrões ocuparem a mesma spin orbital? Duas colunas iguais

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (21)$$

- o que acontece se trocarmos as coordenadas de dois electrões? Muda o sinal
- o que acontece se dois electrões ocuparem a mesma spin orbital? O determinante é 0

Cumpra os requisitos do Princípio de anti-simetria!

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater: Notação

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (22)$$

se as coordenadas dos electrões estiverem ordenadas

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle \quad (23)$$

Recorde que

$$|\chi_i\chi_j\cdots\chi_k\rangle = -|\chi_j\chi_i\cdots\chi_k\rangle \quad (24)$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater: Notação

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (25)$$

Os determinantes de Slater formados por spin orbitais **ortonormais** são normalizados, e os determinantes de Slater com diferentes spin orbitais **ortonormais** ocupadas são **ortogonais**

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater: efeitos de troca e correlação

Um determinante de Slater introduz efeitos de troca, mais especificamente, **efeitos de correlação de troca**: o movimento dos electrões com spins paralelos está correlacionado

Nota também que densidade electrónica (densidade de probabilidade) $|\Psi|^2$ **ter de ser invariante** relativamente à troca das coordenadas $\mathbf{x}$ de quaisquer dois electrões.

Consideremos um determinante de Slater no qual as spin orbitais χ_1 e χ_2 estão ocupadas:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (26)$$

se os dois electrões tiverem spins opostos e ocuparem spin orbitais diferentes:

$$\begin{aligned}\chi_i(\mathbf{x}_1) &= \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \\ \chi_j(\mathbf{x}_2) &= \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\end{aligned} \quad (27)$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater: efeitos de troca e correlação

Escrevendo a densidade de probabilidade $|\Psi|^2$ expandindo o determinante:

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (28)$$

para a probabilidade simultânea do electrão-1 estar em $d\mathbf{x}_1$ e o electrão-2 estar em $d\mathbf{x}_2$. Podemos então calcular a probabilidade $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de encontrar o electrão-um no elemento de volume $\mathbf{r}_1$ e em simultâneo o electrão-2 em $\mathbf{r}_2$

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] \end{aligned} \quad (29)$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater: efeitos de troca e correlação

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (30)$$

Média ($\frac{1}{2}$) do:

produto da probabilidade de encontrar o electrão-um em $d\mathbf{r}_1$ e o electrão-dois em $d\mathbf{r}_2$, se o electrão-um ocupar ψ_1 e o electrão-dois ψ_2

+

produto da probabilidade de encontrar o electrão-um em $d\mathbf{r}_2$ e o electrão-dois em $d\mathbf{r}_1$, se o electrão-um ocupar ψ_2 e o electrão-dois ψ_1

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater: efeitos de troca e correlação

Se $\psi_1 = \psi_2$, i.e., os electrões ocupam a mesma orbital espacial mas têm spins diferentes (anti-paralelos)

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2] \quad (31)$$

Nota que $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq 0$

Podemos ter dois electrões na mesma orbital com spins diferentes. O movimento de electrões de spins diferentes diz-se **não correlacionado**!

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Determinantes de Slater: efeitos de troca e correlação

Se $\psi_1 = \psi_2$, i.e., os electrões ocupam a mesma orbital espacial mas têm **spins paralelos**

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (32)$$
$$- [\psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_1^*(\mathbf{r}_2)]$$

Note que foi adicionado um termo cruzado que faz com que as probabilidades estejam correlacionadas. Isto introduz efeitos de **correlação de troca** ao movimento de electrões de spin paralelo.

Note também que $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$. A probabilidade de encontrar dois electrões de spin paralelo no mesmo ponto do espaço **é zero!**

1. Cálculos de estrutura electrónica (Química Quântica)

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.3 Anti-simetria ou o Princípio de Exclusão de Pauli

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base