

# Química Computacional

2024-2025

Paulo J. Costa

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

**Aula 4**





## 1.3 O Método Variacional

### O Método Variacional

A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de **valores próprios**

$$\mathcal{H} |\Phi\rangle = \mathcal{E} |\Phi\rangle$$

$\mathcal{H}$  é um operador Hermiteano denominado Hamiltoneano

$|\Phi\rangle$  é a função de onda (vectores próprios)

$\mathcal{E}$  é a energia (valores próprios)

### Notação

$|\Phi\rangle$  - função de onda exacta

$|\Psi\rangle$  - função de onda aproximada

$\mathcal{E}$  - energia exacta

$E$  - energia aproximada

## 1.3 O Método Variacional

### O Método Variacional

Dado um operador  $\mathcal{H}$ , existe um **conjunto infinito** de soluções exactas

$$\mathcal{H} |\Phi_\alpha\rangle = \mathcal{E}_\alpha |\Phi_\alpha\rangle, \alpha = 0, 1, \dots$$

$$\text{onde } \mathcal{E}_0 \leq \mathcal{E}_1 \leq \dots \leq \mathcal{E}_\alpha \leq \dots$$

Como  $\mathcal{H}$  é Hermiteano, os valores próprios são reais e as funções próprias são ortonormais, podemos escrever

$$\begin{aligned} \text{multiplicando } \langle \Phi_\beta | \text{ por } \mathcal{H} |\Phi_\alpha\rangle &= \mathcal{E}_\alpha |\Phi_\alpha\rangle \\ \langle \Phi_\beta | \mathcal{H} |\Phi_\alpha\rangle &= \mathcal{E}_\alpha \langle \Phi_\beta | \Phi_\alpha\rangle \\ \langle \Phi_\beta | \mathcal{H} |\Phi_\alpha\rangle &= \mathcal{E}_\alpha \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \tag{1}$$

## 1.3 O Método Variacional

### O Método Variacional

Se as funções próprias de  $\mathcal{H}$  formam um conjunto completo, qualquer **função teste**  $\Phi_T$  (que cumpra as condições fronteira de  $\{|\Phi_\alpha\rangle\}$ ) pode ser escrita como combinação linear de  $\{|\Phi_\alpha\rangle\}$ :

$$\begin{aligned} |\Phi_T\rangle &= \sum_{\alpha} |\Phi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_{\alpha} |\Phi_\alpha\rangle \overbrace{\langle \Phi_\alpha | \Phi_T \rangle}^{c_\alpha} \\ \langle \Phi_T | &= \sum_{\alpha} c_\alpha^* \langle \Phi_\alpha | = \sum_{\alpha} \overbrace{\langle \Phi_T | \Phi_\alpha \rangle}^{c_\alpha^*} \langle \Phi_\alpha | \end{aligned} \tag{2}$$

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.1 O Princípio Variacional

#### O Método Variacional: O Princípio Variacional

Dada uma função de onda teste  $\Phi_T$  *normalizada* ( $\langle \Phi_T | \Phi_T \rangle = 1$ ) que satisfaça as *condições fronteira apropriadas*, o valor esperado do Hamiltoneano é um *limite superior* para a energia exacta do estado fundamental

$$\langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle = E_0 \geq \mathcal{E}_0 \quad (3)$$

$E_0$  não pode ser menor que,  $\mathcal{E}_0$ ! Se  $E_0 = \mathcal{E}_0$  então  $\Phi_T$  é a função de onda exacta!

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.1 O Princípio Variacional

Princípio Variacional: Demonstração ( $\langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle = E_0 \geq \mathcal{E}_0$ ) - 1/3

Usando a condição de normalização  $\langle \Phi_T | \Phi_T \rangle = 1$  e a relação de fecho  $\sum_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\alpha}| = 1$

$$\langle \Phi_T | \Phi_T \rangle = 1 = \langle \Phi_T | 1 | \Phi_T \rangle =$$

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \Phi_T | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle \langle \Phi_{\beta} | \Phi_T \rangle =$$

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \Phi_T | \Phi_{\alpha} \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \Phi_{\beta} | \Phi_T \rangle = \sum_{\alpha} \langle \Phi_T | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_T \rangle = \quad (4)$$

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha}^* c_{\alpha} = \sum_{\alpha} |c_{\alpha}|^2 = \sum_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \Phi_T \rangle|^2$$

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.1 O Princípio Variacional

Princípio Variacional: Demonstração ( $\langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle = E_0 \geq \mathcal{E}_0$ ) - 2/3

Agora, tendo em conta que esperado da energia é  $\langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle = E_0$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle &= \langle \Phi_T | 1 \mathcal{H} 1 | \Phi_T \rangle = \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \Phi_T | \Phi_{\alpha} \rangle \overbrace{\langle \Phi_{\alpha} | \mathcal{H} | \Phi_{\beta} \rangle}^{\mathcal{E}_{\beta} \delta_{\alpha\beta}} \langle \Phi_{\beta} | \Phi_T \rangle = \\ &= \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} \langle \Phi_T | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_T \rangle = \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \Phi_T \rangle|^2\end{aligned}\tag{5}$$



## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.1 O Princípio Variacional

Princípio Variacional: Demonstração ( $\langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle = E_0 \geq \mathcal{E}_0$ ) - 3/3

Finalmente, como  $\mathcal{E}_\alpha \geq \mathcal{E}_0$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle &= \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \Phi_T \rangle|^2 \geq \sum_{\alpha} \mathcal{E}_0 |\langle \Phi_{\alpha} | \Phi_T \rangle|^2 = \mathcal{E}_0 \overbrace{\sum_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \Phi_T \rangle|^2}^1 \equiv \quad (6) \\ \langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle &\geq \mathcal{E}_0 \end{aligned}$$

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.1 O Princípio Variacional

#### Princípio Variacional

A qualidade da função de onda é a sua energia! Quanto mais baixa a energia, melhor a função de onda!

Dada uma função de onda teste  $|\Phi_T\rangle$  **normalizada** que depende de certos parâmetros, podemos variar esses parâmetros até que o valor esperado da energia atinja um mínimo.

O valor mínimo de  $\langle \Phi_T | \mathcal{H} | \Phi_T \rangle = E_0 \geq \mathcal{E}_0$  constitui uma **estimativa variacional da energia exacta do estado fundamental**

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.1 O Princípio Variacional

#### Exemplo

**E4.1** A equação de Schrödinger (em u.a.) de um electrão movendo-se **numa dimensão** sob a influência do potencial,  $-\delta(x)$  é dada por

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} - \delta(x)\right) |\Phi_T\rangle = \mathcal{E} |\Phi_T\rangle$$

Usando  $|\Phi_T\rangle = Ne^{-\alpha x^2}$  como função de onda teste ( $\alpha$  é um parâmetro variacional), verifique que  $-\pi^{-1}$  é o limite superior da energia do estado fundamental. Compare esse valor com o valor exacto ( $-0.5$ ).

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2m} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2m)! \pi^{1/2}}{2^{2m} m! \alpha^{m+1/2}}$$

$$\int a(x) \delta(x) dx = a(0)$$

$$\frac{d}{dx}(e^{-ax^2}) = -2axe^{-ax^2}$$

$$\frac{d}{dx}(xe^{-ax^2}) = e^{-ax^2}(1 - 2ax^2)$$

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

#### Princípio Variacional Linear: Funções base

Em geral, uma função teste  $|\Phi_T\rangle$  é demasiado complexa e não existe **uma forma simples** de determinar os valores dos parâmetros para os quais  $\langle\Phi_T|\mathcal{H}|\Phi_T\rangle$  é **mínimo**! Como ultrapassar isto?

Considerar apenas variações lineares da função teste:

$$|\Phi_T\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_i\rangle \quad (7)$$

onde  $\{|\Psi_i\rangle\}$  é um **conjunto fixo de  $N$  funções base**

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

#### Problema variacional linear usando funções base

Consideremos  $\mathcal{H} |\Phi_T\rangle = E |\Phi_T\rangle$  em que  $|\Phi_T\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_i\rangle$ . O conjunto de funções base é ortonormal ( $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ )

$$\mathcal{H} |\Phi_T\rangle = E |\Phi_T\rangle \equiv \mathcal{H} \sum_{j=1}^N c_j |\Psi_j\rangle = E \sum_{j=1}^N c_j |\Psi_j\rangle \quad (8)$$

multiplicando o lado esquerdo por  $\langle \Psi_i |$

$$\langle \Psi_i | \mathcal{H} \sum_{j=1}^N c_j |\Psi_j\rangle = \langle \Psi_i | E \sum_{j=1}^N c_j |\Psi_j\rangle \equiv \sum_{j=1}^N c_j \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle = E \sum_{j=1}^N c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (9)$$

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

Problema variacional linear usando funções base

$$\begin{aligned}\sum_{j=1}^N c_j \overbrace{\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle}^{H_{ij}} &= E \sum_{j=1}^N c_j \overbrace{\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}^{\delta_{ij}} \\ \sum_{j=1}^N c_j H_{ij} &= E \sum_{j=1}^N c_j \delta_{ij} \\ \sum_{j=1}^N c_j H_{ij} &= E c_i \\ \mathbf{H}\mathbf{c} &= E\mathbf{c}\end{aligned}\tag{10}$$

reduzimos ao problema de diagonalização de uma matriz!

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

Problema variacional linear usando funções base

$$\sum_{j=1}^N c_j H_{ij} = E c_i \text{ ou } \mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c} \quad (11)$$

$\mathbf{H}$  é a matrix representação do Hamiltoniano na base  $\{|\Psi_i\rangle\}$ . Podemos resolver a equação obtendo  $N$  **vectores próprios**  $\mathbf{c}^\alpha$  com **valores próprios**  $E^\alpha$

$$\begin{bmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^\alpha \\ \vdots \\ c_N^\alpha \end{bmatrix} = E_\alpha \begin{bmatrix} c_1^\alpha \\ \vdots \\ c_N^\alpha \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$\text{com } (\mathbf{c}^\alpha)^\dagger (\mathbf{c}^\beta) = \sum_{i=1}^N c_i^\alpha c_i^\beta = \delta_{\alpha\beta}$$

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

#### Problema variacional linear usando funções base

$$\sum_{j=1}^N c_j H_{ij} = E c_i \text{ ou } \mathbf{H} \mathbf{c}^\alpha = E \mathbf{c}^\alpha$$

Introduzindo a matriz diagonal  $\mathbf{E}$  contendo os valores próprios  $E_\alpha$  e a matriz de vetores próprios  $\mathbf{C} = \mathbf{U} = (\mathbf{c}^0 \dots \mathbf{c}^{\alpha-1})$

$$\begin{bmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \dots & H_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{\alpha=0} & \dots & c_1^{\alpha-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_N^{\alpha=0} & \dots & c_N^{\alpha-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1^{\alpha=0} & \dots & c_1^{\alpha-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_N^{\alpha=0} & \dots & c_N^{\alpha-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & E_{N-1} \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E}$$



## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

Problema variacional linear usando funções base

$$\mathbf{HC} = \mathbf{CE}$$

em vez de encontrarmos apenas uma solução para a função de onda teste, encontramos  $N$  funções de onda teste ( $N$  soluções)

$$|\Phi_{T,\alpha}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i^\alpha |\Psi_i\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\alpha} |\Psi_i\rangle \quad \text{com } \alpha = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (14)$$

Cujas soluções são ortonormais

$$\langle \Phi_{T,\alpha} | \Phi_{T,\beta} \rangle = \sum_{ij} c_i^\alpha c_j^\beta \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{ij} c_i^\alpha c_j^\beta \delta_{ij} = \sum_i c_i^\alpha c_i^\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (15)$$

## 1.3 O Método Variacional

### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

Problema variacional linear usando funções base

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E}$$

$$|\Phi_{T,\alpha}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i^\alpha |\Psi_i\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\alpha} |\Psi_i\rangle \text{ com } \alpha = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

O valor esperado  $E_0 = \langle \Phi_{T,0} | \mathcal{H} | \Phi_{T,0} \rangle \geq \mathcal{E}_0$  é o **limite superior** da energia (a nossa melhor estimativa) do estado fundamental no espaço das funções base. **Qual é o significado** dos restantes valores  $E_\alpha$ ?

São os limites superiores do primeiro estado excitado, do segundo estado excitado, etc ...

$$E_\alpha \geq \mathcal{E}_\alpha \text{ com } \alpha = 1, 2, \dots$$

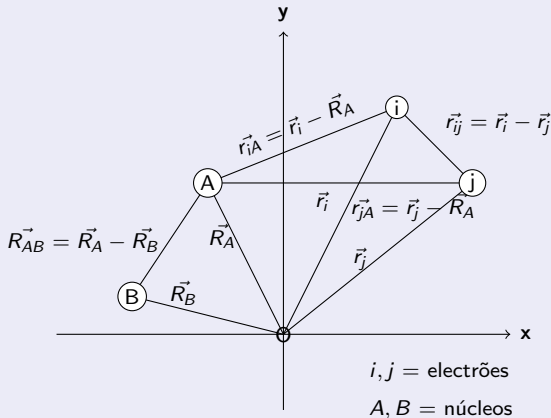
# 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

## O Problema Electrónico

A equação de Schrödinger não relativística é independente do tempo

$$\mathcal{H} |\Phi_T\rangle = \mathcal{E} |\Phi_T\rangle$$

$\mathcal{H}$  é o operador Hamiltoniano para um sistema de núcleos e electrões descritos por vectores posição  $\vec{R}_A$  e  $\vec{r}_i$



## 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

### O Problema Electrónico

A equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo

$$\mathcal{H} |\Phi_T\rangle = \mathcal{E} |\Phi_T\rangle$$

$\mathcal{H}$  é o operador Hamiltoniano (em unidades atómicas):

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{K}_{elec}} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{K}_{nuc}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{U}_{elec-nuc}^{atr}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}_{elec-elec}^{rep}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{U}_{nuc-nuc}^{rep}} \quad (16)$$

com  $Z_A$  = número atómico;  $M_A = \frac{m_N}{m_e}$ ;  $\nabla^2$  = operador Laplaciano

## 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

### O Problema Electrónico

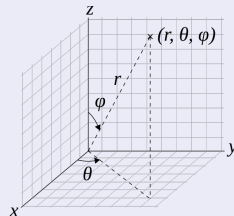
$\nabla^2$  = operador Laplaciano

em coordenadas cartesianas

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (17)$$

coordenadas esféricas

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (18)$$
$$\Lambda = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$$



# 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

## 1.4.1 Unidades Atómicas

### Conversão de unidades SI para unidades atómicas

Em unidades SI, a equação de Schrödinger para o átomo de H é dada por

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \mathcal{E} \phi \quad \text{com } Z = 1, r = r_{iA}, \hbar = h/2\pi \quad (19)$$

se transformarmos  $x, y, z$  em  $\lambda x', \lambda y', \lambda z'$  em que  $\lambda$  é um parâmetro indeterminado

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2 x'^2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2 y'^2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2 z'^2} \Leftrightarrow \lambda^2 \nabla^2 = \nabla'^2 \\ r &= (\lambda^2 x'^2 + \lambda^2 y'^2 + \lambda^2 z'^2)^{1/2} \Leftrightarrow r = \lambda r' \end{aligned} \quad (20)$$

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = \mathcal{E} \phi' \quad (21)$$

# 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

## 1.4.1 Unidades Atómicas

### Conversão de unidades SI para unidades atómicas

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'} \right] \phi' = \mathcal{E} \phi'$$

Agora, vamos escolher o parâmetro  $\lambda$  tal que

$$\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'} = \mathcal{E}_a \quad (22)$$

onde  $\mathcal{E}_a$  é a unidade atómica de energia chamada **Hartree**. Resolvendo agora em ordem a  $\lambda$

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (23)$$

onde  $a_0$  é a unidade atómica de comprimento chamada de **Bohr** (raio de Bohr).

## 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

### 1.4.1 Unidades Atómicas

#### Conversão de unidades SI para unidades atómicas

$\mathcal{E}_a$  é a unidade atómica de energia (Hartree)

$a_0$  é a unidade atómica de comprimento (Bohr)

Se fizermos  $\mathcal{E}' = \mathcal{E}/\mathcal{E}_a$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r} \right] \phi' = \mathcal{E}' \phi' \quad \text{equação de Schrödinger para o átomo de H (u.a.)} \quad (24)$$

A solução **exacta** desta equação para o átomo de hidrogénio dá um valor de **-0.5 Hartree**



## 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

### 1.4.1 Unidades Atómicas

#### Conversão de unidades SI para unidades atómicas

| Quantidade Física            | Factor de Conversão $X$         | Valor de $X$ (SI)                                               |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Comprimento                  | $a_0$                           | $5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$                              |
| Massa                        | $m_e$                           | $9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$                             |
| Carga                        | $e$                             | $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$                              |
| Energia                      | $\mathcal{E}_a$                 | $4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$                              |
| Momento angular              | $\hbar$                         | $1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$                            |
| moment dipolar               | $ea_0$                          | $8.4784 \times 10^{-30} \text{ Cm}$                             |
| polarizabilidade electrónica | $e^2 a_0^2 \mathcal{E}_a^{-1}$  | $1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ |
| Campo eléctrico              | $\mathcal{E}_a e^{-1} a_0^{-1}$ | $5.1423 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$                        |
| Função de onda               | $a_0^{-3/2}$                    | $2.5978 \times 10^{15} \text{ m}^{-3/2}$                        |

## 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

### 1.4.1 Unidades Atómicas

#### Conversão de unidades SI para unidades atómicas

Outros factores de conversão úteis que não SI

| Quantidade Física | Factor de Conversão $X$ | Valor de $X$                   |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Comprimento       | $a_0$                   | $0.52918\text{\AA}$            |
| Energia           | $\mathcal{E}_a$         | $627.51 \text{ kcal mol}^{-1}$ |

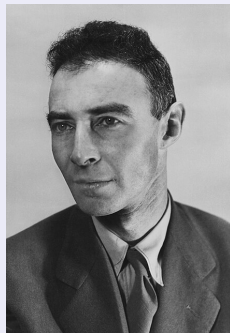
# 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

## 1.4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma aproximação central para a química computacional



Max Born 1882–1970 (Fonte: wikipedia)



J. Robert Oppenheimer 1904–1967 (Fonte: wikipedia)



# 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

## 1.4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

### Uma aproximação central para a química computacional

Como os núcleos são muito mais pesados que os electrões, movem-se mais lentamente. Podemos então considerar que os electrões movem-se **num campo fixo dos núcleos**. Então, aplicando a aproximação de BO:

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{K}_{elec}} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{K}_{nuc=0}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{U}_{elec-nuc}^{atr}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}_{elec-elec}^{rep}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{U}_{nuc-nuc}^{rep}=constante} \quad (25)$$

podemos então definir um **Hamiltoniano electrónico** que descreve o movimento dos electrões no campo dos núcleos:

$$\mathcal{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (26)$$

## 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

### 1.4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

#### O Hamiltoniano electrónico

E podemos escrever a Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano electrónico:

$$\mathcal{H}_{elec}\Phi_{elec} = \mathcal{E}_{elec}\Phi_{elec} \quad (27)$$

em que  $\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})$ , isto é, a função de onda electrónica tem uma dependência explícita de  $\vec{r}_i$  e uma dependência paramétrica de  $\vec{R}_A$

Para obtermos a energia total, não podemos esquecer de somar a contribuição do potencial de repulsão nuclear que é constante de acordo com a aproximação BO:

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (28)$$

# 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

## 1.4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

### O Hamiltoniano Nuclear

Como escrever equação de Schrödinger para os núcleos? Os electrões movem-se muito mais depressa do que os núcleos, então, é uma aproximação razoável substituir as coordenadas electrónicas por os seus valores médios: **Hamiltoniano Nuclear para o movimento dos electrões no campo médio dos electrões:**

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{nucl} &= -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ \mathcal{H}_{nucl} &= -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \mathcal{E}_{elect}(\{\vec{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ \mathcal{H}_{nucl} &= -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \mathcal{E}_{tot}(\{\vec{R}_A\})\end{aligned}\tag{29}$$

## 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

### 1.4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

#### O Hamiltoniano Nuclear

A energia total  $\mathcal{E}_{tot}$  é um potencial para o movimento nuclear. Os núcleos, dentro da aproximação BO movem-se numa superfície de energia potencial obtida pela resolução equação de Schrödinger electrónica

Equação de Schrödinger nuclear

$$\mathcal{H}_{nuc}\Phi_{nuc} = \mathcal{E}\Phi_{nuc} \quad (30)$$

A aproximação Born-Oppenheimer resulta na separação da função de onda molecular  $\Phi$  em:

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) = \Phi_{elec}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\})\Phi_{nucl}(\{\vec{R}_A\}) \quad (31)$$





## 1. Cálculos de estrutura electrónica (Química Quântica)

### 1.3 O Método Variacional

#### 1.3.1 O Princípio Variacional

#### 1.3.2 Princípio Variacional Linear

### 1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

#### 1.4.1 Unidades Atómicas

#### 1.4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer