



Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos – PGF5360 e 4305360

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Sistemas atômicos de unidades



Os dois sistemas atômicos de unidades, Rydberg e Hartree, têm como base a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio e o raio da órbita eletrônica:

$$E_0 = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 13,6057 \text{ eV} \quad \text{e} \quad a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2} = 0,529177 \text{ \AA}$$

Dois sistemas atômicos de unidades (energia): **Rydberg e Hartree**

$$\hbar = 1; 4\pi\epsilon_0 = 1; a_0 = 1 \text{ u.a.}$$

Sistema atômico de unidades: energia em Rydberg $\implies E_0 = 1 \text{ Ry} = 13,6057 \text{ eV}; e = \sqrt{2}; m = \frac{1}{2}.$

Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio $\implies \left[-\nabla^2 - \frac{2}{r} \right] \Psi = E\Psi$

Sistema atômico de unidades: energia em Hartree $\implies E_0 = \frac{1}{2} \text{ Ha.} = 13,6057 \text{ eV}; e = 1; m = 1.$

Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio $\implies \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \Psi = E\Psi$



Sistemas atômicos de unidades

Comparação entre as definições dos dois sistemas atômicos de unidades

	a_0	$\hbar$	$4\pi\epsilon_0$	E_0	m	e
Hartree	1	1	1	$1/2$	1	1
Rydberg	1	1	1	1	$1/2$	$\sqrt{2}$

Equação de Poisson:

Como, em geral, necessitamos encontrar a energia potencial do sistema através da distribuição de densidade eletrônica, ou vice-versa, então vamos também encontrar a equação de Poisson, que relaciona o potencial $V(\mathbf{r})$ com a distribuição de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, nos dois sistemas atômicos de unidades:

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \Rightarrow \begin{cases} \rho(\mathbf{r}) = e n(\mathbf{r}) \\ U(\mathbf{r}) = e V(\mathbf{r}) \end{cases} \Rightarrow \nabla^2 U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2 n(\mathbf{r})}{\epsilon_0} = -\frac{4\pi e^2 n(\mathbf{r})}{4\pi\epsilon_0}, \text{ onde } U(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}$$

$$\text{Sistema atômico de unidades: energia em Rydberg} \quad \Longrightarrow \quad \nabla^2 U(\mathbf{r}) = -8\pi n(\mathbf{r}), \text{ onde } U(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}$$

$$\text{Sistema atômico de unidades: energia em Hartree} \quad \Longrightarrow \quad \nabla^2 U(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \text{ onde } U(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}$$