



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

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Aproximação adiabática

Aproximação adiabática

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \underbrace{\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)} + V(\mathbf{R}_k) + \underbrace{\int u_m^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) T_R u_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k) d\mathbf{r}} \right] C_m^0(\mathbf{R}_k) = E C_m^0(\mathbf{R}_k)$$

o operador energia potencial adiabática é a energia $\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)$ do sistema eletrônico, corrigida pelo valor médio da energia cinética nuclear no estado eletrônico $u_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$.

Aproximação de BO

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 + \underbrace{\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)} + V(\mathbf{R}_k) \right] C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k) = E C_m^{\text{BO}}(\mathbf{R}_k)$$

a energia $\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)$ do sistema eletrônico se comporta como um operador energia potencial agindo sobre os núcleos.

⇒ equações que contêm operadores que atuam somente nas coordenadas nucleares, podendo, cada uma, ser considerada uma equação do tipo Schrödinger para os núcleos.

Em geral, a função de onda eletrônica $u_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_k)$ varia lentamente com \mathbf{R}_k e, portanto, o valor médio da energia cinética nuclear é desprezível em comparação com $\varepsilon_m(\mathbf{R}_k)$, e as duas aproximações passam a ser sinônimos. Portanto, na aproximação adiabática e/ou de Born-Oppenheimer, podemos dizer que o sistema eletrônico segue o movimento dos núcleos adiabaticamente, no sentido que o sistema eletrônico permanece no mesmo estado quântico quando a posição dos núcleos sofre uma variação infinitamente lenta. No entanto, esta energia muda em correspondência com o movimento nuclear.



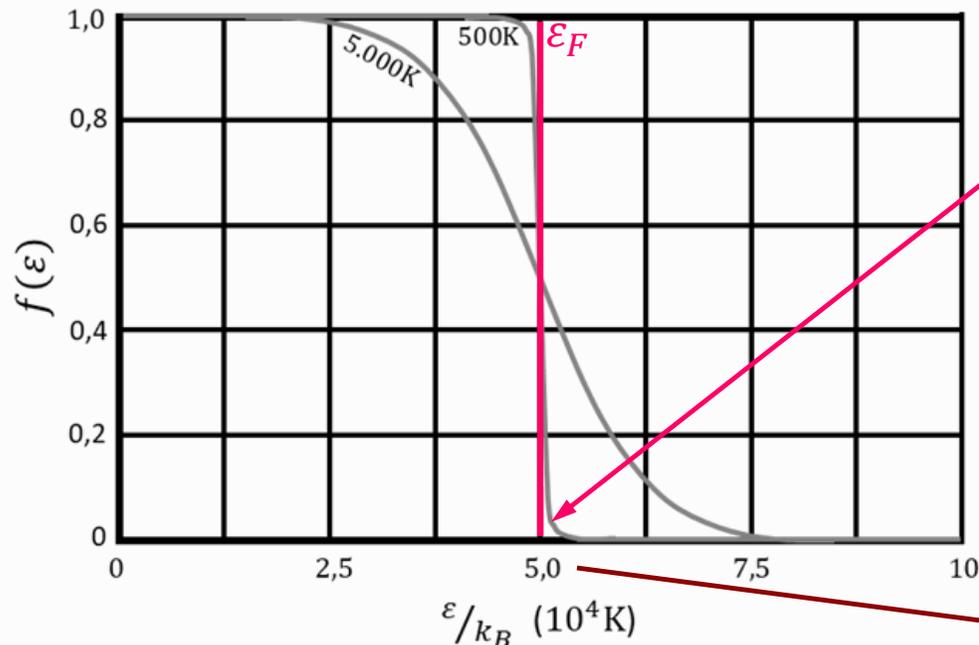
Aproximação adiabática



Voltando ao caso dos metais

Aproximação adiabática pode ser aplicada? Os estados eletrônicos formam quase que um contínuo e a diferença de energia é nula, possibilitando a ocorrência de excitações eletrônicas.

Função de distribuição de Fermi-Dirac para temperaturas de 500 K e 5.000 K para $T_F = \varepsilon_F/k_B = 50.000$ K.



Podemos tratar os metais dentro da aproximação adiabática!

Temperatura eletrônica de Fermi é muito mais alta que a temperatura ambiente ($T_F k_B = \varepsilon_F \approx 50.000$ K para os elétrons de condução).

Excitações eletrônicas estão restritas a uma região muito próxima da energia (superfície) de Fermi e a maioria das propriedades é pouco afetada ao negligenciarmos as contribuições não adiabáticas desses poucos elétrons.

Fenômenos de transporte eletrônico são geralmente tratados, inicialmente, dentro da aproximação adiabática e os termos não adiabáticos são introduzidos posteriormente de modo perturbativo.



Aproximação adiabática



Sólidos

Se tivermos o caso em que, por alguma razão, os níveis de energia eletrônicos sejam estreitamente espaçados de modo que a escala da energia eletrônica se torna comparável à do movimento vibracional nuclear (fônons), então a aproximação adiabática não é mais válida, os movimentos eletrônico e nuclear não podem ser desacoplados, e o termo não adiabático pode se tornar importante, não podendo ser desprezado. Exemplos desse comportamento são, em geral, devido a algum fator externo, e devem ser tratados com cuidado. Exemplo de fatores externos: pressão, dopagem, campo magnético ou, até mesmo, temperatura.

Moléculas

Casos em que radicais ou moléculas carregadas negativamente (ânions) onde o elétron em excesso esteja fracamente ligado. Neste caso a velocidade desse elétron é comparável à velocidade do movimento oscilante dos núcleos atômicos e uma descrição completa da dinâmica de tais ânions dentro da aproximação adiabática pode ser falha e muito cuidado deve ser tomado na análise dos resultados.



Aproximação adiabática: movimento nuclear e o teorema de Hellmann-Feynman

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (BO), as propriedades dinâmicas da rede de um sistema são determinadas pela seguinte equação de Schrödinger

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} + \mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R})$$

energia do sistema eletrônico que se comporta como um operador energia potencial agindo sobre os núcleos \Rightarrow vínculo entre os sistemas eletrônico e nuclear e determina a superfície de energia potencial adiabática na geometria do sistema

sendo que \mathbf{R} indica o conjunto de todas as coordenadas nucleares, $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}_\gamma, \dots, \mathbf{R}_p)$, e \mathbf{R}_α é a coordenada do α -ésimo núcleo de massa M_α e $\mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R})$ é a energia do estado de um sistema de elétrons interagentes que se movem no campo dos núcleos fixos na configuração \mathbf{R} , cuja hamiltoniana depende, parametricamente, das coordenadas nucleares \mathbf{R}_α . O sistema eletrônico é regido pelo hamiltoniano:

$$H_{BO}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

interação elétron-elétron

 $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$

interação elétron-núcleo:

 $\sum_{i, \beta} -\frac{Z_\beta e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\beta|}$

interação núcleo-núcleo:

 $\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$

$E_N(\mathbf{R})$



Aproximação adiabática: movimento nuclear e o teorema de Hellmann-Feynman

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (BO), as propriedades dinâmicas da rede de um sistema são determinadas pela seguinte equação de Schrödinger

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} + \mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R})$$

energia do sistema eletrônico que se comporta como um operador energia potencial agindo sobre os núcleos \Rightarrow vínculo entre os sistemas eletrônico e nuclear e determina a superfície de energia potencial adiabática na geometria do sistema

A dinâmica dos valores médios dos operadores posição e momento dos núcleos pode ser obtida utilizando-se o teorema de Ehrenfest (1927 – correspondência entre a mecânica clássica e a mecânica quântica):

$$i\hbar \frac{d\langle \mathbf{R} \rangle}{dt} = \langle [\hat{\mathcal{H}}, \mathbf{R}] \rangle = i\hbar \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{M} \Rightarrow M \frac{d\langle \mathbf{R} \rangle}{dt} = \langle \mathbf{P} \rangle$$

$$i\hbar \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle}{dt} = \langle [\hat{\mathcal{H}}, \mathbf{P}] \rangle = -i\hbar \langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle \Rightarrow \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle}{dt} = -\langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle$$

$$M \frac{d^2\langle \mathbf{R} \rangle}{dt^2} = -\langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle$$

A aproximação de núcleo clássico consiste em identificar $\langle \mathbf{R} \rangle = \mathbf{R}_{cl}$ e $\langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle = \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_{cl})$. Isso pode ser entendido se a função de onda nuclear for representada como um produto de funções delta de Dirac cujos centros estão localizados nas posições clássicas. Então, dentro da aproximação clássica, as equações de movimento são

como calcular? força $\leftarrow M \frac{d^2 \mathbf{R}_{cl}}{dt^2} = -\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_{cl})$ \rightarrow $n^{\text{ésima}}$ superfície de energia potencial adiabática



Aproximação adiabática: teorema de Hellmann-Feynman

Aproximação de BO \Rightarrow coordenadas nucleares agem como parâmetro para descrever a dinâmica dos elétrons.

Teorema de Hellmann-Feynman (HF) \Rightarrow indica que a variação da energia eletrônica com respeito à um parâmetro externo λ , acoplado às variáveis eletrônicas, pode ser calculada.



Hans Hellmann



Richard Feynman

Movimento nuclear \Rightarrow Teorema de HF pode ser utilizado para determinar as forças interatômicas em moléculas e sólidos e o movimento nuclear

Teorema de Hellmann-Feynman (HF): investiga como a energia de um sistema varia quando o seu hamiltoniano é modificado: “A derivada da energia total E com relação a um parâmetro λ , do qual depende o hamiltoniano H de um sistema, é igual ao valor esperado da derivada de H com relação à λ ”.

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle$$

As modificações no hamiltoniano acontecem quando se alteram:

- as distâncias interatômicas,
- as cargas nucleares,
- os ângulos entre ligações atômicas,
- as intensidades de um campo externo, etc.



Teorema de Hellmann-Feynman

Teorema: Sejam ψ uma autofunção normalizada do operador hamiltoniano H de um sistema e λ um parâmetro do qual H depende. Neste caso, a variação da energia total do sistema com relação a λ é dada por

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle$$

Prova:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* H \psi \, d\tau = \left[\int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} (H\psi) \, d\tau + \int (\psi^* H) \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \, d\tau \right] + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi \, d\tau = \\ &= \left[E \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \psi \, d\tau + E \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \, d\tau \right] + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi \, d\tau = \\ &= \left[E \underbrace{\frac{d}{d\lambda} \int \psi^* \psi \, d\tau}_{= \text{const.}} \right] + \underbrace{\int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi \, d\tau}_{\text{Valor esperado de } \frac{\partial H}{\partial \lambda}} \longrightarrow \boxed{\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle} \end{aligned}$$



Teorema de Hellmann-Feynman

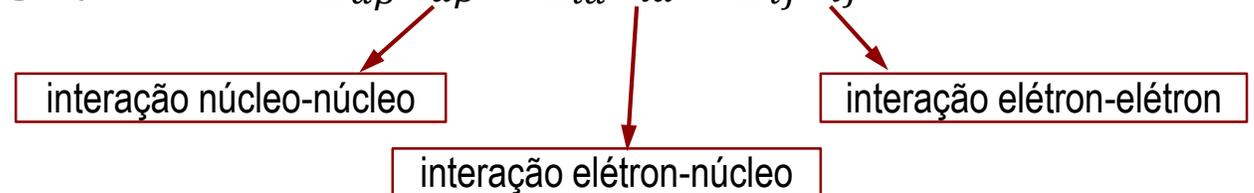
A determinação das forças interatômicas em moléculas e sólidos é a aplicação mais comum do teorema de HF. Por meio dele é possível determinar as geometrias de equilíbrio do sistema, ou seja, obter as coordenadas nucleares para as quais sejam nulas as forças que agem nos núcleos, devidas aos elétrons e aos demais núcleos, dentro da aproximação adiabática.

Vamos tomar como parâmetro λ as coordenadas dos núcleos, para um sistema de N elétrons com coordenadas $\{\mathbf{r}_i\}$ e p núcleos localizados, cada um deles, em um ponto específico $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ e com carga nuclear Z_α . \mathbf{R} indica o conjunto de todas as coordenadas nucleares, $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}_\gamma, \dots, \mathbf{R}_p)$, e \mathbf{R}_α é a coordenada do α -ésimo núcleo de massa M_α

O hamiltoniano dos elétrons (aproximação de BO) é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \text{ onde}$$

- $\hat{T} \Rightarrow$ operador energia cinética dos elétrons (depende dos \mathbf{r}_i)
- $\mathbf{R}_\alpha \Rightarrow$ posição dos núcleos α ($X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$)
- $\mathbf{r}_i \Rightarrow$ posição dos elétrons i (x_i, y_i, z_i)
- $\hat{V} \Rightarrow$ operador energia potencial = $\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{i\alpha} V_{i\alpha} + \sum_{ij} V_{ij}$





Teorema de Hellmann-Feynman

A determinação das forças interatômicas em moléculas e sólidos é a aplicação mais comum do teorema de HF. Por meio dele é possível determinar as geometrias de equilíbrio do sistema, ou seja, obter as coordenadas nucleares para as quais sejam nulas as forças que agem nos núcleos, devidas aos elétrons e aos demais núcleos, dentro da aproximação adiabática.

Vamos tomar como parâmetro λ as coordenadas dos núcleos, para um sistema de N elétrons com coordenadas $\{\mathbf{r}_i\}$ e p núcleos localizados, cada um deles, em um ponto específico $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ e com carga nuclear Z_α . \mathbf{R} indica o conjunto de todas as coordenadas nucleares, $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}_\gamma, \dots, \mathbf{R}_p)$, e \mathbf{R}_α é a coordenada do α -ésimo núcleo de massa M_α

O hamiltoniano dos elétrons (aproximação de BO) é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \text{ onde}$$

- $\hat{T} \Rightarrow$ operador energia cinética dos elétrons (depende dos \mathbf{r}_i)
- $\mathbf{R}_\alpha \Rightarrow$ posição dos núcleos α ($X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$)
- $\mathbf{r}_i \Rightarrow$ posição dos elétrons i (x_i, y_i, z_i)
- $\hat{V} \Rightarrow$ operador energia potencial = $\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{i\alpha} V_{i\alpha} + \sum_{ij} V_{ij}$

A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$F_{X_\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial X_\alpha} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\alpha} \psi d\tau = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\alpha} \right| \psi \right\rangle$$

$\Rightarrow \psi = \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{R})$ é a função multieletrônica (solução da equação que descreve o movimento eletrônico)

$\Rightarrow d\tau = d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N, d\tau_i = d\mathbf{r}_i$



Teorema de Hellmann-Feynman



$\hat{V} = \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{i\alpha} V_{i\alpha} + \sum_{ij} V_{ij} \Rightarrow$ destas três componentes do hamiltoniano, somente duas delas contribuem com o processo de derivação das componentes das forças que agem nos núcleos: os termos correspondentes às interações núcleo-núcleo e elétron-núcleo. Para obter a componente X_γ da força que age no núcleo localizado em \mathbf{R}_γ temos que

$$\Rightarrow \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} = \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\beta>\alpha}^p \frac{\partial V_{\alpha\beta}}{\partial X_\gamma} + \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^N \frac{\partial V_{i\alpha}}{\partial X_\gamma} + \cancel{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial X_\gamma}} = \delta_{\beta\gamma} \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\beta>\alpha}^p \underbrace{\frac{\partial V_{\alpha\beta}}{\partial X_\gamma}}_{\text{não depende de } \mathbf{r}_i} - \delta_{\alpha\gamma} \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^N \underbrace{\frac{\partial V_{i\alpha}}{\partial X_\gamma}}_{\text{depende de } \mathbf{r}_i} + 0$$

$$\Rightarrow \hat{V} = e^2 \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\beta>\alpha}^p \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - e^2 \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \Rightarrow \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\gamma} = \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} = e^2 Z_\gamma \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|} \right] - e^2 Z_\gamma \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right]$$

A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -e^2 Z_\gamma \int \psi^* \left\{ \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau + e^2 Z_\gamma \int \psi^* \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau$$

onde $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ e $\int \psi^* \psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{i-1} d\tau_{i+1} \cdots d\tau_N = n(\mathbf{r}_i)$ (densidade eletrônica na posição do elétron i).

$$d\tau_i = d\mathbf{r}_i$$



Teorema de Hellmann-Feynman



A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$\begin{aligned}
 F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} &= -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = \underbrace{-e^2 Z_\gamma \int \psi^* \left\{ \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau}_{\int \psi^* \left[-e^2 Z_\gamma \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{X_\alpha - X_\gamma}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|^3} \right] \psi d\tau} + \underbrace{e^2 Z_\gamma \int \psi^* \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau}_{\int \psi^* \left[e^2 Z_\gamma \sum_{i=1}^N \frac{x_i - X_\gamma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|^3} \right] \psi d\tau} \\
 &= \underbrace{-\sum_{\alpha} \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} \int \psi^* \psi d\tau}_{-\sum_{\alpha} \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma}} + \underbrace{\int (\psi^* \psi d\tau_1 \dots d\tau_{i-1} d\tau_{i+1} \dots d\tau_N) \sum_{i=1}^N \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i}_{\sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -\sum_{\alpha} \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i$$



Teorema de Hellmann-Feynman



A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i$$

- ⇒ a força em um dado núcleo depende apenas da densidade eletrônica n (não perturbada) e dos outros núcleos mantidos fixos
- ⇒ embora a energia cinética e as interações internas mudem à medida que os núcleos se movem, todos esses termos se cancelam no teorema de Hellmann-Feynman.



Teorema de Hellmann-Feynman

Voltando à expressão da componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α :

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i$$

Como $V_{i\gamma} = \frac{-Z_\gamma e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|}$ então $\frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} = \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{(Z_\gamma e)(-e)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right] = \left(\frac{1}{-e} \right) (-E_x^\gamma(\mathbf{r}_i))$

componente x do campo elétrico criado na posição \mathbf{r}_i pela carga nuclear $(Z_\gamma e)$. Depende só de \mathbf{r}_i e, portanto, é a mesma função qualquer que seja o elétron i considerado

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial x_i} d\tau_i = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} - \int \rho(\mathbf{r}) E_x^\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n(\mathbf{r}_i) = \text{densidade eletrônica total em } \mathbf{r}$$

$$V_{\alpha\gamma} = \text{interação do núcleo } \gamma \text{ com o núcleo } \alpha$$

$$E_x^\gamma(\mathbf{r}) = \text{componente } x \text{ do campo elétrico criado em } \mathbf{r} \text{ pela carga nuclear localizada em } \mathbf{R}_\gamma$$