



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

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Campo central



Aproximação de campo central $\Rightarrow$ determinação do estado fundamental de sistemas atômicos.

Suposição: admite-se que os elétrons se movam em um potencial $V(\mathbf{r})$, criado pelos núcleos atômicos (boa para regiões onde o desvio provocado por perturbações no campo eletrônico seja relativamente pequeno).

$\Rightarrow$ movimento de uma partícula de massa m , pontual, em um campo de forças criado por um campo central $V(\mathbf{r})$, sendo $\mathbf{r}$ a distância da partícula à origem de um sistema fixo. Na ausência de campos externos a equação de Schrödinger, dependente do tempo, é:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t) \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{ é o operador energia}$$

separação de variáveis

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$$

dividindo por $\psi(\mathbf{r})f(t)$

$$i\hbar \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial f(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})f(t) \Rightarrow \underbrace{i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t}}_{\text{depende só de } f(t)} = \underbrace{\frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right]}_{\text{depende só de } \psi(\mathbf{r})} = \text{cte.} = E$$



Campo central

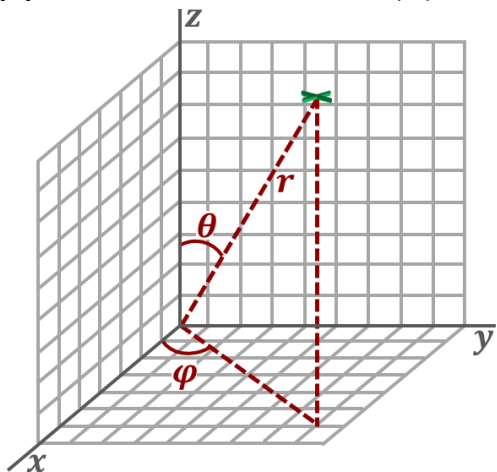


$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} &= E \Rightarrow f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \\ \Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \psi(\mathbf{r})$$

Campo de forças centrais $\Rightarrow$ conservativo e a magnitude da força depende somente da distância r entre as partículas, é dirigida ao longo da linha que as une e pode sempre ser expressa como o negativo do gradiente da energia potencial. Exemplo: força coulombiana $\propto 1/r^2$.

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \Rightarrow \text{potencial coulombiano devido a um núcleo de carga } Ze \text{ sobre um elétron de carga } -e \text{ e massa } m$$

Equação de Schrödinger independente do tempo para um elétron em um campo central do núcleo, na aproximação de Born-Oppenheimer, com $V(r)$ esfericamente simétrico:



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \left\{ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \right\} \psi(\mathbf{r}) = 0$$

$$\text{Coordenadas esféricas } (r, \theta, \varphi): \begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} r \geq 0; & 0 \leq \theta \leq \pi; & 0 \leq \varphi \leq 2\pi \\ \text{e } \psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \varphi) \end{cases}$$



Campo central



Em coordenadas esféricas a equação de Schödinger independente do tempo fica:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi(r, \theta, \varphi) = 0$$

↓ separação de variáveis: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$

$$Y(\theta, \varphi) \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + R(r) \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \varphi) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \varphi) \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] R(r) Y(\theta, \varphi) = 0$$

↓ dividindo por $R(r)Y(\theta, \varphi)$

$$\frac{1}{R(r)r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0$$

↓ multiplicando por r^2

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right]$$



Campo central

Em coordenadas esféricas a equação de Schödinger independente do tempo fica:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi(r, \theta, \varphi) = 0$$

separação de variáveis: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$

$$Y(\theta, \varphi) \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + R(r) \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \varphi) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \varphi) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] R(r) Y(\theta, \varphi) = 0$$

dividindo por $R(r)Y(\theta, \varphi)$

$$\frac{1}{R(r)r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0$$

multiplicando por r^2

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - V(r)]}_{\text{depende só de } R(r)} = - \underbrace{\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right]}_{\text{depende só de } Y(\theta, \varphi)} = \text{cte.} = \lambda$$



Campo central



Equação radial

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - V(r)] - \lambda = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R(r) = 0}$$

Equação angular

$$-\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right] - \lambda = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0}$$

separação de variáveis: $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$
dividindo por $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + \lambda = 0$$

multiplicando por $\sin^2 \theta$

$$\underbrace{\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta}_{\text{depende só de } \Theta(\theta)} = \underbrace{-\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2}}_{\text{depende só de } \Phi(\varphi)} = \text{cte.} = m^2 \Rightarrow \begin{cases} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \\ \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0 \end{cases}$$