



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Método Hartree-Fock* **(aula extracurricular)**

*Referência Principal:

A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover

O Método Hartree-Fock (Extracurricular)

A descrição de átomos e moléculas polieletrônicos em geral se faz por métodos numéricos, por motivos que já devem estar claros nessa altura: o tratamento dispensado ao átomo de He, se aplicado ao átomo de carbono, cujo determinante de Slater tem dimensão 6x6, seria extremamente trabalhoso, exigindo o cálculo de 10^3 integrais (elementos de matriz).

No entanto, um dos métodos de estrutura eletrônica mais importantes, denominado método de Hartree-Fock (HF), se baseia exatamente na aplicação do Princípio Variacional, de maneira muito semelhante ao que realizamos até agora. O método HF, *embora não faça parte da ementa da disciplina*, será aqui descrito de maneira breve. Vale mencionar que o método HF foi muito utilizado nos anos 1960 a 1990, e, ainda hoje, serve como base para outros métodos mais aprimorados.

A Hamiltoniana de um átomo polieletrônico contendo N elétrons é dada por:

$$H_{\text{ele}} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

O Método Hartree-Fock

1) À semelhança do procedimento para o átomo de He, vamos decompor a Hamiltoniana em operadores de 1 elétron (Hamiltonianas hidrogenoides), e de 2 elétrons (repulsão eletrônica):

$$H_{\text{ele}} = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V_{ij}$$

2) A função de onda é escrita como um determinante de Slater. No caso mais simples, teremos $N/2$ orbitais duplamente ocupados por N elétrons.

$$|\Psi(1, \dots, N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\psi_1(1)\rangle & |\bar{\psi}_1(1)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(1)\rangle & |\bar{\psi}_{N/2}(1)\rangle \\ |\psi_1(2)\rangle & |\bar{\psi}_1(2)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(2)\rangle & |\bar{\psi}_{N/2}(2)\rangle \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ |\psi_1(N)\rangle & |\bar{\psi}_1(N)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(N)\rangle & |\bar{\psi}_{N/2}(N)\rangle \end{vmatrix}$$

3) Funcional da energia: Utilizando o estado de N elétrons dos slide anterior:

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^{N/2} 2 \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} 2 \langle \psi_a \psi_b | V_{12} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | V_{12} | \psi_b \psi_a \rangle$$

4) Condição de extremo: É necessário tomar variações arbitrárias de todos os orbitais, impondo ainda a ortogonalidade,

$$S_{ab} = \int d^3 \mathbf{r} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}) = \delta_{ab}$$

Para tanto, é usual recorrer a multiplicadores de Lagrange (ϵ_{ab}):

$$\mathcal{L}(\{\psi_a\}) = E_0(\{\psi_a\}) - \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} \epsilon_{ab} (S_{ab} - \delta_{ab})$$

A minimização resulta em equações efetivas de 1 elétron, denominadas *Equações de Fock*. A Hamiltoniana efetiva (de 1 elétron) é denominada *Matriz de Fock*:

O Método Hartree-Fock

$$f(1)|\psi_j(1)\rangle = \epsilon_j|\psi_j(1)\rangle \quad f(1) = h(1) + \sum_{a=1}^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1)$$

(Equação de Fock)

(Matriz de Fock)

A Matriz de Fock é escrita em termos dos operadores h , de Coulomb e de Troca, e corresponde ao *Campo Médio*, devido aos demais elétrons, sobre cada elétron. As expressões para as energias dos orbitais ϵ_j e do átomo (E_0) são dadas abaixo:

$$J_a(1)\psi_j(\mathbf{r}_1) = \int d^3\mathbf{r} \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1)$$

$$K_a(1)\psi_j(\mathbf{r}_1) = \int d^3\mathbf{r} \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_1)$$

$$\epsilon_j = \langle \psi_j | h | \psi_j \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} 2 \langle \psi_j \psi_a | V_{12} | \psi_j \psi_a \rangle - \langle \psi_j \psi_a | V_{12} | \psi_a \psi_j \rangle$$

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{a=1}^{N/2} 2 \langle \psi_a | h | \psi_a \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} 2 \langle \psi_a \psi_b | V_{12} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_a \psi_b | V_{12} | \psi_b \psi_a \rangle$$

O Método Hartree-Fock-Roothaan

Na prática, o Método HF é inviável, pois as equações de Fock constituem um conjunto de equações íntegro-diferenciais acopladas para os orbitais eletrônicos. Esse problema foi contornado por uma sugestão de Roothaan: expandir esses orbitais (ψ_j) numa base de funções com derivadas e integrais conhecidas (ϕ_μ), utilizando os coeficientes de combinação linear $C_{\mu j}$ como parâmetros variacionais:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r})$$

Na base $\{\phi_\mu\}$, as equações de Fock são escritas em forma matricial, sendo que os autovalores e autovetores da matriz F constituem a solução do problema (energias e coeficientes de combinação linear dos orbitais eletrônicos, respectivamente):

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

Acima, são introduzidas as matrizes de Fock (F), de overlap (S), dos coeficientes (C) e dos autovalores de energia (E). A matriz S corresponde aos produtos escalares das funções de base $\{\phi_\mu\}$, não necessariamente ortogonais, e define um problema de autovalores generalizado (se $S = 1$, temos a situação usual). Explicitamente, as matrizes são dadas por:

O Método Hartree-Fock-Roothaan

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & \cdots & S_{1K} \\ S_{21} & 1 & \cdots & S_{2K} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ S_{K1} & S_{K2} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_K \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1K} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2K} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ c_{K1} & c_{K2} & \cdots & c_{KK} \end{pmatrix} \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \cdots & f_{1K} \\ f_{21} & f_{22} & \cdots & f_{2K} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ f_{K1} & f_{K2} & \cdots & f_{KK} \end{pmatrix}$$

A solução do problema de autovalores generalizado permite obter as energias dos orbitais eletrônicos (ϵ_j), bem como as combinações lineares das funções de base que caracterizam esses orbitais (colunas da matriz \mathbf{C}). No entanto, os elementos da matriz \mathbf{F} também dependem dos coeficientes:

$$f_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | h | \phi_\nu \rangle + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\sigma=1}^K \sum_{\lambda=1}^K c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* [2 \langle \phi_\mu \phi_\sigma | V_{12} | \phi_\nu \phi_\lambda \rangle - \langle \phi_\mu \phi_\sigma | V_{12} | \phi_\lambda \phi_\nu \rangle]$$

O Método Hartree-Fock-Roothaan

Por causa disso, a solução do método HF se faz por um procedimento iterativo, denominado *Campo Auto-Consistente* (*Self-Consistent-Field*, SCF).

