

Equações de Hartree-Fock

João Paulo Picchetti

FI002 - IFGW - Universidade Estadual de Campinas

16 de dezembro de 2020

Átomos e mecânica quântica

- ▶ Hidrogênio

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1}$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

- ▶ Hélio

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Uso de métodos de aproximação é inevitável

Periodic Table of the Elements

The image shows a standard periodic table of elements. The elements are arranged in rows and columns, color-coded by groups. The groups are labeled with numbers 1 through 18. The elements are labeled with their chemical symbols and names. The table includes the lanthanide and actinide series at the bottom. The table is titled 'Periodic Table of the Elements'.

Hamiltoniana e função de onda tentativa

Suponha agora que temos um átomo com N elétrons, que interagem entre si e com o núcleo, de carga Z . A Hamiltoniana correspondente (em unidades atômicas) é:

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_{\xi}^{N_z} \frac{Z_{\xi}}{|\vec{x}_i - \vec{x}_{\xi}|}}_{\hat{h}_1(\vec{x}_i)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}}_{\hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j)}$$

O método de Hartree-Fock começa com uma função de onda tentativa dada por um determinante de Slater normalizado:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

O funcional de energia

A energia do sistema é dada por:

$$E_H = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle$$

Como calcular valores esperados do tipo $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ se $|\Psi\rangle$ é dado por um determinante de Slater?

Regras de Slater-Condon

- ▶ Operadores de partícula única

$$\langle \Psi | \sum_n \hat{h}_1(\vec{x}_n) | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle$$

- ▶ Operadores de duas partículas

$$\langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{h}_2(\vec{x}_n, \vec{x}_m) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle]$$

O funcional de energia

Juntando tudo, a energia do sistema é dada por:

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i^N \underbrace{\langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle}_{h_{ii}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\underbrace{\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle}_{J_{ij}} - \underbrace{\langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle}_{K_{ij}}]$$

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Para ver Regras de Slater-Condon:

- ▶ Modern Quantum Chemistry - Attila Szabo, Neil. S. Ostlund - Seção 2.3 : Operators and Matrix Elements
- ▶ Ideas of Quantum Chemistry - Lucjan Piela - Apêndice M

Caso particular: camadas fechadas

Um caso particular de grande interesse é o de camadas fechadas, quando temos N elétrons dispostos em $N/2$ camadas de modo que em cada camada há um elétron com spin para cima e um elétron com spin para baixo. Nesse caso, a função tentativa é:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) \alpha(1) & \phi_1(\mathbf{x}_1) \beta(1) & \dots & \phi_{N/2}(\mathbf{x}_1) \beta(1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) \alpha(2) & \phi_1(\mathbf{x}_2) \beta(2) & \dots & \phi_{N/2}(\mathbf{x}_2) \beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) \alpha(N) & \phi_1(\mathbf{x}_N) \beta(N) & \dots & \phi_{N/2}(\mathbf{x}_N) \beta(N) \end{vmatrix}$$

e a energia pode ser escrita como:

$$E_0 = \sum_a^{N/2} 2h_{aa} + \sum_{ab}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab})$$

O caminho para as equações de Hartree-Fock

Queremos minimizar o funcional da energia:

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle]$$

Vamos usar o método variacional com as funções de partícula única como "parâmetros variacionais":

$$\phi_k \rightarrow \phi_k + \delta \phi_k \quad \Rightarrow \quad \delta \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = 0$$

Queremos que as funções de partícula única permaneçam ortogonais e normalizadas durante todo o processo, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Garantimos isso usando multiplicadores de Lagrange:

$$\delta F \equiv \delta \left[\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0$$

Operadores de partícula única

Temos N^2 multiplicadores de Lagrange, que podem ser dispostos em uma matriz quadrada Λ , de elementos λ_{ij} . Pode-se mostrar que essa matriz é hermitiana:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$$

Primeiro, vejamos como os operadores de partícula única mudam com uma variação em um dos orbitais ϕ_k :

$$\begin{aligned}\delta\langle\Psi|\sum_i\hat{h}_1(\vec{x}_i)|\Psi\rangle &= \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle\phi_k|\hat{h}_1|\delta\phi_k\rangle = \\ &= \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle^*\end{aligned}$$

Foi usado que:

$$\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle^*$$

A variação do termo de duas partículas é mais complicada, mas análoga:

$$\begin{aligned}
 \delta \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j) | \Psi \rangle &= \delta \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ \langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \} = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i \{ \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \\
 &\quad - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_j \{ \langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \langle \phi_k \phi_j | \hat{h}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle \\
 &\quad - \langle \phi_j \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_k | \hat{h}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle \}
 \end{aligned}$$

Essa expressão pode ser simplificada fazendo uso da seguinte identidade:

$$\langle f_1 f_2 | \hat{A} | f_3 f_4 \rangle = \langle f_2 f_1 | \hat{A} | f_4 f_3 \rangle$$

Aplicando essa identidade nos termos da somatória em j , obtemos os mesmos termos da somatória em i , exceto pelos índices. Como eles são arbitrários e independentes, podemos somar, fazendo desaparecer o fator $1/2$ e simplificando a expressão para:

$$\begin{aligned} \delta \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j) | \Psi \rangle &= \sum_i \{ \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \\ &\quad - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \} \end{aligned}$$

Usando que \hat{h}_2 é hermitiano, em analogia ao que foi feito para \hat{h}_1 no caso de partícula única, obtemos:

$$\delta\langle\Psi|\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\hat{h}_2(\vec{x}_i,\vec{x}_j)|\Psi\rangle = \sum_i[\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle^* - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle^*]$$

A variação dos multiplicadores de Lagrange é feita da mesma maneira. No fim, juntando tudo:

$$\begin{aligned} \delta F &= \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle^* \\ &+ \sum_i[\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle^* \\ &- \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle^*] \\ &- \sum_i[\lambda_{ik}\langle\delta\phi_k|\phi_i\rangle^* + \lambda_{ki}\langle\delta\phi_k|\phi_i\rangle] = 0 \end{aligned}$$

É importante lembrar que os termos que compõem δF são todos integrais das funções de onda de partícula única. Por exemplo:

$$\langle \delta\phi_k\phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i\phi_k \rangle = \iint \delta\phi_k^*(\vec{x}_1)\phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\phi_i(\vec{x}_1)\phi_k(\vec{x}_2)d\vec{x}_1d\vec{x}_2$$

Por razões de conveniência, é comum realizar a derivada funcional em relação a ϕ_k^* , ao invés de ϕ_k .

Derivada funcional:

$$\frac{dF[f + \varepsilon\eta]}{d\varepsilon}\Big|_{\varepsilon=0} \equiv \int dx_1 \frac{\delta F[f]}{\delta f(x_1)}\eta(x_1), \quad \delta f(x) = \varepsilon\eta(x)$$

Como estamos considerando variações apenas com respeito a $\delta\phi_k^*$, podemos de cara ignorar os termos com $\delta\phi_k$ no ket, e é possível mostrar que avaliar $\frac{\delta F}{\delta\phi_k^*}$ equivale a eliminar $\delta\phi_k$ dos bras na equação (1) e também a integral sobre seu argumento.

Então:

$$\hat{h}_1 \phi_k(\vec{x}_1) + \sum_i \left\{ \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\vec{x}_2) \phi_k(\vec{x}_1)] d\vec{x}_2 - \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\vec{x}_1) \phi_k(\vec{x}_2)] d\vec{x}_2 \right\} = \sum_i \lambda_{ki} \phi_i(\vec{x}_1)$$

É comum escrever essa equação na forma:

$$\left[\hat{h}_1 + \sum_i \left(\hat{J}_i - \hat{K}_i \right) \right] \phi_k = \sum_i \lambda_{ki} \phi_i$$

O operador \hat{J} corresponde à interação clássica de duas distribuições eletrônicas dadas por $|\phi_i|^2$ e $|\phi_k|^2$.

O operador \hat{K} não possui análogo clássico, e é um resultado da propriedade de antissimetria da função de onda para férmions.

Operador de Fock e equações de Hartree-Fock

A equação do slide anterior pode ser reescrita como:

$$\hat{F}\phi_k = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki}\phi_i,$$

onde fica definido o operador de Fock:

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_i \left(\hat{J}_i - \hat{K}_i \right)$$

Podemos escolher um conjunto de multiplicadores de Lagrange tal que $\lambda_{ki} = \delta_{ki}\epsilon_k$, de modo que:

$$\hat{F}\phi_k = \epsilon_k\phi_k$$

Esse é um conjunto de equações de autovalores para o operador de Fock, uma para cada k . Essas são as equações de Hartree-Fock.

Referências

- [1] Modern Quantum Chemistry - Attila Szabo, Neil. S. Ostlund
- [2] Ideas of Quantum Chemistry - Lucjan Piela
- [3] Lecture IV: The Hartree-Fock method - METU/Physics - <http://www.physics.metu.edu.tr/hande/teaching/741-lectures/lecture-04.pdf>
- [4] arXiv:0705.0337v3