

MÈTODE HARTREE-FOCK

El mètode Hartree-Fock (HF) és l'aproximació computacional més àmpliament utilitzada per a la determinació de la funció d'ona i l'energia de l'estat fonamental d'un sistema de n-electrons. En aquest mètode, s'assumeix que la funció d'ona és descrita per un únic determinant de Slater construït a partir de funcions monoelectròniques (spinorbitals) definides com el producte d'una funció que depèn només de les coordenades espacials (orbital) i d'una funció de spin que normalment s'escull com a pròpia de l'operador \hat{S}_z per un electró:

$$\phi_i(\mathbf{r}, \omega) = \psi_i(\mathbf{r}) \times g_{m_s}(\omega)$$

És comú, en la química quàntica, utilitzar la notació α o β per les funcions pròpies de \hat{S}_z amb $m_s=1/2$ i $m_s=-1/2$, respectivament. En el mètode Restricted Hartree-Fock (RHF), emprat per sistemes de capa tancada, dos spin orbitals ($\psi_i(\mathbf{r})\alpha$ i $\psi_i(\mathbf{r})\beta$) comparteixen una part espacial comuna (orbital) i el corresponent determinant de Slater que descriu l'estat fonamental del sistema convertint-se en

$$\Phi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\psi_1(r_1)\alpha \psi_1(r_2)\beta \dots \psi_{n/2}(r_{n-1})\alpha \psi_{n/2}(r_n)\beta|$$

on es pot demostrar que el conjunt de n/2 orbitals són les funcions pròpies de l'operador de Fock d'un electró que descriu el comportament d'un electró individual en presència dels nuclis i la distribució de càrrega promig creada per la resta d'electrons. Els determinants de Slater són antisimètrics, és a dir, en canviar d'ordre una columna, el determinant canvia de signe. Es treballa amb determinants antisimètrics per descriure el comportament dels fermions (spin semi-enter), de manera que compleixen el Principi d'exclusió de Pauli.

Es demostra calculant la probabilitat de trobar en un mateix orbital dos electrons diferents, de manera que si es calcula la integral amb electrons amb spin diferent, surt una probabilitat finita, en canvi, en calcular aquesta mateixa integral amb electrons amb el mateix spin s'obté que la probabilitat és nul·la fent complir el principi d'exclusió de Pauli.

A la pràctica, pels sistemes moleculars els orbitals moleculars s'expressen com a combinacions lineals dels orbitals atòmics (aproximació LCAO):

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

mentre que operadors com el de Fock són representats per matrius m x m, els elements de les quals són integrals que involucren les funcions de base:

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle$$

Cal trobar els millors orbitals moleculars per tal d'obtenir un determinant de Slater que minimitzi l'energia electrònica per l'estat fonamental del nostre sistema de n electrons. Per fer-ho, es comença escollint el conjunt de bases. Una vegada fet això, el problema es redueix a resoldre l'equació matricial (equacions de Roothan-Hall): $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$, on \mathbf{F} és la matriu de Fock i \mathbf{S} és la matriu de solapament $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$, \mathbf{C} és una matriu m x m que conté els coeficients $c_{\mu i}$, i ϵ és una matriu diagonal que conté les energies orbitals ϵ_i . Es tracta d'un problema de valors propis, però en aquest cas, defut a l'operador Fock es tracta d'una ecuació no lineal el qual s'ha de procedir de manera iterativa.

Per un sistema n-electrònic només es necessiten n/2 orbitals. La solució de les equacions de Roothan-Hall produeixen m orbitals. Per tant, tindrem n/2 orbitals ocupats, que són els que tenen els valors de ϵ_i menors, i m - n/2 orbitals virtuals (no ocupats), per l'estat fonamental del

sistema. Tot i que els orbitals virtuals són un subproducte de la metodologia matemàtica emprada per resoldre les equacions de HF i en principi no tenen significat físic, són útils per la descripció aproximada dels estats excitats així com pel desenvolupament de mètodes més sofisticats relacionats amb la correlació electrònica.

Els elements de la matriu de Fock es poden obtenir a partir d'una sèrie d'integrals que impliquen les funcions de base. Els elements d'aquesta matriu contenen termes monoelectrònics (integrals al voltant de les coordenades d'un sol electró) i bielectrònics (integrals al voltant de les coordenades de dos electrons).

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

El terme monoelectrònic inclou l'energia cinètica i els termes d'energia potencial electró-nucli:

$$h_{\mu\nu} = t_{\mu\nu} + v_{\mu\nu}^{nuc}$$

El terme bielectrònic ve donat per:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^m \sum_{\sigma}^m P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \sigma\nu) \right]$$

$$(\mu\nu | \sigma\lambda) \equiv \int \int_{\tau_1 \tau_2} \chi_{\mu}(r_1) \chi_{\nu}(r_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\sigma}(r_2) \chi_{\lambda}(r_2) dr_1 dr_2$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_j^{n/2} c_{\lambda j} c_{\sigma j}^*$$

$P_{\lambda\sigma}$ és la matriu de densitat, construïda a partir del producte dels coeficients i les funcions de base en l'expressió dels $n/2$ orbitals moleculars ocupats.

Com que es necessiten aquests coeficients per obtenir la part bielectrònica de la matriu de Fock, i alhora es necessita la matriu de Fock per obtenir aquests coeficients mitjançant la resolució de les equacions de Roothan-Hall, el procés d'obtenció dels orbitals moleculars òptims és iteratiu, anomenat càlcul Self Consistent Field o de camp autoconsistent (SCF).

Abans de considerar com es resol aquest procés iteratiu, és necessària la discussió de la solució de l'equació $\mathbf{F}^{(p)} \mathbf{C}^{(p)} = \mathbf{S} \mathbf{C}^{(p)} \mathbf{\epsilon}^{(p)}$ a cada pas p del procés.

Si la matriu \mathbf{S} fos la matriu identitat (per exemple, en el cas que tinguéssim un conjunt de base ortonormal), les equacions de Roothan-Hall tindrien la forma típica d'un problema de valors propis $\mathbf{F}^{(p)} \mathbf{C}^{(p)} = \mathbf{C}^{(p)} \mathbf{\epsilon}^{(p)}$ i podríem trobar les energies orbitals i el conjunt de coeficients amb la diagonalització de $\mathbf{F}^{(p)}$. Per aquest motiu, s'introdueix, abans d'obtenir les energies i els coeficients, un pas addicional per ortogonalitzar el nostre conjunt de base i simplificar la solució de les equacions de Roothan-Hall. Per aquest propòsit, es necessita una matriu de transformació \mathbf{X} tal que $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}$. L'elecció d' \mathbf{X} no és única, per això usarem la transformació canònica $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2}$ on \mathbf{U} és una matriu unitària i $\mathbf{s}^{-1/2}$ és una matriu diagonal obtinguda amb la inversa de les arrels quadrades dels valors propis de la matriu \mathbf{S} .

Tenint en compte tot això, el procediment estàndard per resoldre les equacions de Hartree-Fock en l'aproximació RHF per una molècula, implicarà els passos següents:

1. Especificar una geometria molecular, un conjunt de bases i el nombre d'electrons.
2. Calcular totes les integrals moleculars necessàries: $S_{\mu\nu}$, $t_{\mu\nu}$, $v_{\mu\nu}$, i $(\mu\nu | \sigma\lambda)$.
3. Diagonalitzar \mathbf{S} i utilitzar els seus valors propis per obtenir la matriu de transformació \mathbf{X} .
4. Construir una matriu de densitat de prova $\mathbf{P}^{(0)}$.

5. Calcular el terme bielectrònic $\mathbf{G}^{(0)}$ utilitzant la matriu de prova $\mathbf{P}^{(0)}$ i les integrals de dos electrons $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
6. Afegir $\mathbf{G}^{(0)}$ al terme monoelectrònic \mathbf{h} per obtenir una primera matriu de Fock de prova $\mathbf{F}^{(0)} = \mathbf{h} + \mathbf{G}^{(0)}$.
7. Transformar la matriu de Fock $\mathbf{F}_t^{(0)} = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}^{(0)} \mathbf{X}$.
8. Diagonalitzar $\mathbf{F}_t^{(0)}$ per obtenir $\mathbf{C}_t^{(1)}$ i $\epsilon^{(1)}$.
9. Calcular $\mathbf{C}^{(1)} = \mathbf{X} \mathbf{C}_t^{(1)}$.
10. Formar una matriu de densitat nova $\mathbf{P}^{(1)}$ usant $\mathbf{C}^{(1)}$.
11. Determinar si el procés ha convergit comparant $\mathbf{P}^{(1)}$ amb $\mathbf{P}^{(0)}$. Si no ha convergit, tornar al pas 5 amb la nova matriu de densitat $\mathbf{P}^{(1)}$.
12. Si el procés ha convergit, usar la solució resultant representada per $\mathbf{C}^{(k)}$, $\mathbf{P}^{(k)}$, i $\mathbf{F}^{(k)}$ per calcular l'energia de l'estat fonamental i altres quantitats d'interès.

L'energia de l'estat fonamental pot ser avaluada a qualsevol fase del procediment d'iteració com:

$$E_0^{(k)} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m P_{\nu\mu}^{(k)} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{(k)})$$

Per comparar les matrius de densitat obtingudes en iteracions successives, s'exigeix que la desviació estàndard dels elements de la matriu sigui menor que un valor llindar determinat, δ .

$$\left(\frac{1}{m^2} \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m [P_{\nu\mu}^{(k)} - P_{\nu\mu}^{(k-1)}]^2 \right)^{1/2} \leq \delta$$

Un valor de $\delta=10^{-4}$ per l'error de la matriu de densitat sol donar un error a l'energia total inferior a 10^{-6} hartree.

Hem escrit un programa general RHF per tractar molècules diatòmiques (H_2 i HHe^+) de dos electrons amb un conjunt mínim de funcions STO-NG de tipus 1s.

(Els codis enviats estan comentats)

QÜESTIONS PRÀCTIQUES III-IV

Pràctica III. Compare the values of these integrals with those of the H_2 molecule and explain why they are larger/smaller in this case.

- **Solapament:** el solapament és menor que en el cas de l' H_2 principalment pel fet que l'orbital de l'He és menor i més localitzat que el corresponent orbital de l'H.
- **Energia cinètica:** T_{22} és idèntic que pel cas de l' H_2 ja que estem utilitzant el mateix exponent, es a dir, es l'energia cinètica de l'electró al voltant del nucli d'H. T_{11} , que descriu l'energia cinètica de l'electró en l'orbital 1s al voltant de l'He és molt més gran que pel cas de l'H, reflectint, així, l'exponent major de l'orbital de l'He que alhora reflecteix la major càrrega nuclear de l'He. Com més petita és la distància promig de l'electró vers el nucli, més gran és l'energia cinètica.
- **Energia d'atracció nuclear:** V_{22}^2 és el mateix que V_{11}^1 de la molècula d' H_2 ja que localitza l'electró en l'orbital de l'H. V_{12}^1 i V_{22}^1 difereixen de V_{12}^2 i V_{22}^2 , però són semblants, perquè en el cas de la molècula d' H_2 els orbitals que es combinen són d'un mateix nucli, l'H. En el segon cas estem combinant orbitals atòmics de diferents nuclis, H i He^+ .

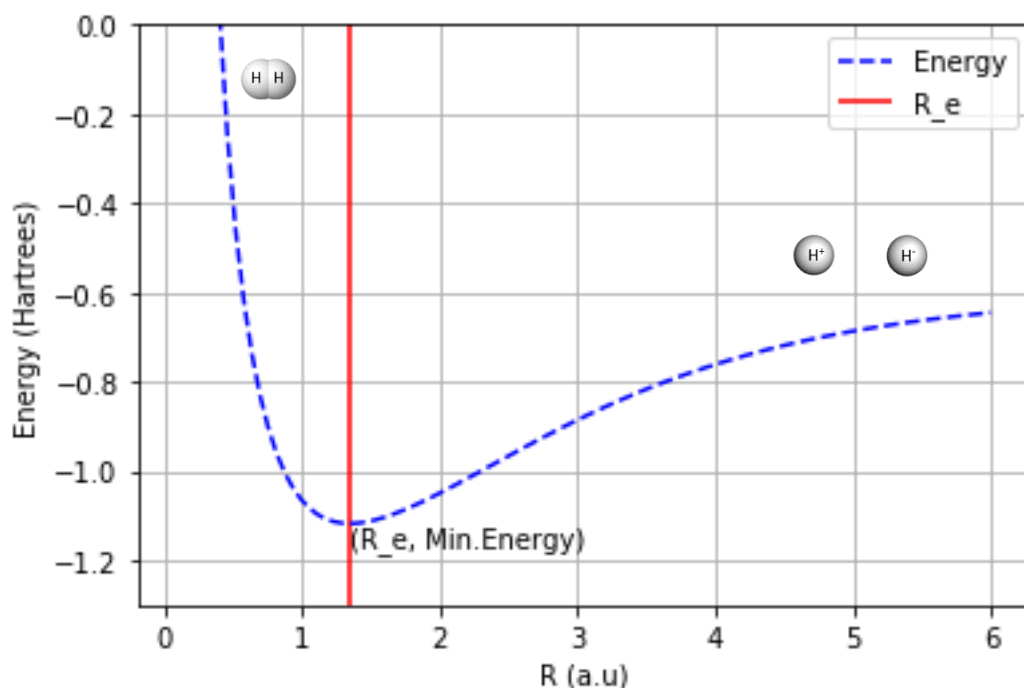
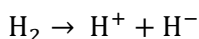
Pel cas de la molècula HeH^+ , les integrals que involucren un centre (11|11) i (22|22) són les repulsions entre l'electró en ϕ_1 (o ϕ_2) i l'altre electró en el mateix orbital ϕ_1 (o ϕ_2). La distància promig entre dos electrons en la funció més "petita", ϕ_1 , és menor que la distància promig entre dos electrons en la més "gran" i més difosa, ϕ_2 , i per tant (11|11) és major que (22|22).

La integral de dos centres (22|11) és la repulsió entre un electró en ϕ_1 i un electró en ϕ_2 . Això té el valor asimptòtic $1/R$ a mesura que la distància internuclear augmenta. Les altres tres integrals no tenen una interpretació clàssica simple.

Comparant les integrals de l' H_2 i l' HeH^+ , veiem que (11|11) per l' H_2 és menor que (11|11) per l' HeH^+ . Això és degut a que l' He^+ té una càrrega nuclear major, els electrons estan més a prop del nucli, fent que es trobin més atrets que en el cas de l'H. Això fa que la distància promig entre electrons en un mateix orbital de l'He sigui menor ($r_{12,\text{He}} < r_{12,\text{H}}$), i per tant experimentin més repulsions entre ells ($1/r_{12,\text{He}} > 1/r_{12,\text{H}}$).

Pràctica IV. What is the equilibrium geometry for the two molecules? To which products does the energy in the dissociation limit correspond?

- $R_e(\text{H}_2) = 1.4 \text{ u.a.}$;
- Com que el mètode emprat és un Restricted Hartree-Fock (RHF), en el límit de la dissociació obtenim:
 - Pel cas de l' H_2 , obtenim:
 $R_e(\text{HeH}^+) = 1.4 \text{ u.a.}$; $E_e(\text{HeH}^+) = -1.116715268 \text{ Hartrees}$
 Calculats a partir de la gràfica:
 $R_e(\text{HeH}^+) = 1.3459375 \text{ u.a.}$; $E_e(\text{HeH}^+) = -1.117506839 \text{ Hartrees}$



- Pel cas de l' HeH^+ , obtenim:
 $R_e(\text{HeH}^+) = 1.4632 \text{ u.a.}$; $E_e(\text{HeH}^+) = -2.86066216 \text{ Hartrees}$
Calculats a partir de la gràfica:
 $R_e(\text{HeH}^+) = 1.37825 \text{ u.a.}$; $E_e(\text{HeH}^+) = -2.862847278 \text{ Hartrees}$

