

Universidad Nacional Autónoma de México

Tesis: Cálculos Cuánticos de Hidratación de Lantánidos

Metodología: Método de Hartree-Fock

Braulio Joel Rojas Mayoral

Diciembre de 2012

Es comúnmente aceptado que la mecánica cuántica necesita ser aplicada a la química para obtener una descripción teórica no empírica precisa de los átomos, moléculas y sólidos. La ecuación central para resolver es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \quad (1)$$

con \hat{H} siendo el hamiltoniano definiendo el sistema y $|\Psi\rangle$ la función de onda describiendo su estado. Si el hamiltoniano \hat{H} no depende explícitamente del tiempo, la función de onda será

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \cdot e^{-iEt} \quad (2)$$

y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para estados estacionarios con energía total E y desritos por la función de onda

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (3)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) permite una separación aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3) en una parte nuclear y una parte electrónica, la cual trata a los electrones en el campo del núcleo en una posición fija y corresponde a la ecuación para la mayoría de los métodos de estructura electrónica en química cuántica. Solo la aproximación BO permite a los químicos escribir las formulas estructurales con símbolo químicos de los átomos denotando la posición de los núcleos como los orbitales internos o de carozo, así como los puntos como los electrones de valencia. Sin embargo mayores aproximaciones son necesarias para llegar a tan simple representación esquemática de átomos, moléculas y sólidos con base en consideraciones químico cuánticas.

Considerando un hamiltoniano general \hat{H} para n electrones y N núcleos, en ausencia de campos externos, esto es

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}(i) + \sum_{i<j}^n \hat{g}(i,j) + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{\vec{r}_{\lambda\mu}}. \quad (4)$$

Los índices i y j denotan electrones, mientras λ y μ son de los núcleos. Z_λ es la carga del núcleo λ . Los operadores de una y dos partículas \hat{h} y \hat{g} pueden ser de una forma relativista, cuasirelativista o no relativista.

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3) aun bajo la suposición de la aproximación BO, es solo relizable para sistemas de un electrón. Una gran parte de la química cuántica trabaja en el desarrollo de métodos para la aproximación, aunque suficientemente precisas de la ecuación (3). Las dos principales estrategias desarrolladas durante al menos las últimas nueve décadas, es decir, teoría basada en funciones de onda (WFT) y teoría del funcional de la densidad (DFT).

El método central del ab initio WFT es la descripción de Hartree-Fock. La más simple descripción de la función de onda de muchos electrones, los cuales obedecen el principio de antisimetría de Pauli y la indistinguibilidad de los electrones como partículas elementales es usada. El así llamado determinante de Slater para un sistema de n electrones (de capa cerrada) es una combinación lineal de antisimetrizada del producto de n funciones de un electrón, esto es, espín-orbital ortonormal $|\varphi\rangle$

$$|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det ||\varphi_1(1)\rangle|\varphi_2(2)\rangle \cdots |\varphi_n(n)\rangle|. \quad (5)$$

Método Hartree-Fock La esencia del método Hartree es que dado un electrón es imaginado moverse en el campo producido por una mancha de electrones más que en el campo instantaneo de los electrones. En otras palabras, se remplaza las posiciones momentaneas de los electrones por su posición promedio en el cálculo de la fuerza ejercida al electrón dado. El campo de fuerzas obtenido es, por supuesto, el mismo que se obtendría de una distribución electrostática de fuerzas cuya densidad en cualquier región es proporcional a la fracción total del tiempo de las cargas responsables en esa región particular. La gran ventaja del método de Hartree es que reduce el problema de n cuerpos a n problemas de un cuerpo, ya que el proceso de promediar ha hecho que la fuerza en una carga sea independiente de la posición de las otras cargas. Es claro que, en consecuencia, es inadecuadamente tomado el hecho que dos electrones están raramente juntos debido a la gran fuerza de repulsión entre ellos. Así, el método de orbitales moleculares (OM) da términos iónicos muy grandes.

La función de onda HF no resuelve la ecuación de Schrödinger (3); sin embargo, mapea aproximadamente el problema insoluble de muchos electrones

los problemas de un electrón efectivo, esto es, la ecuación (canónica) de Fock para espín-orbital $|\varphi\rangle$ y sus energías orbitales ε

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle. \quad (6)$$

Aquí \hat{F} denota al operador de Fock, el hamiltoniano de un electrón efectivo tomando en cuenta las interacciones (promedios) de un electrón espín-orbital $|\varphi\rangle$ con el núcleo y todos los otros electrones en el sistema. Ya que el operador de Fock \hat{F} de su propia eigenfunción ocupada $|\varphi\rangle$, la ecuación de Fock (6) tiene que ser resuelta iterativamente mediante un procedimiento de campo autoconsistente (SCF). La ecuación de Fock es obtenida para el hamiltoniano exacto (3) y la función de onda aproximada (normalizada) en la ecuación (5) aplicando el principio variacional de Ritz-Rayleigh

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle \geq E_0, \quad (7)$$

con E_0 siendo la energía exacta del estado base.

La variación de la energía se hace respecto al cambio de los orbitales $|\varphi\rangle$, bajo la restricción de formar una base ortonormal. La mayoría de los cálculos aplican el formalismo de Roothaan y Hall, donde los orbitales $|\varphi\rangle$ son expandidos como una combinación lineal de funciones bases de una partícula $|\chi\rangle$

$$|\varphi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle, \quad (8)$$

por ejemplo, de funciones Gaussianas. La calidad de este conjunto base de funciones decide que tan cercana se puede llegar de la mejor solución HF, esto es, el límite HF puede ser alcanzado cuando se usa una base completa de una partícula.

Introducción a los métodos post-HF La diferencia entre la energía límite HF E_{HF} y la energía exacta E en la ecuación (3) es llamada la energía de correlación y es debida a la respuesta momentánea de los electrones y su interacción mutua, las cuales solo son tratadas en promedio en el formalismo HF. Usualmente es impracticable el uso de una base de una o varias partículas, así que una de las principales tareas de la química cuántica computacional es la selección de hamiltonianos accesibles y la combinación óptima de bases de una y varias partículas. Así la elección de hamiltonianos imponen algunas limitaciones prácticas debido al esfuerzo computacional requerido.

Introducción a PP No siempre un hamiltoniano teóricamente mejor fundamentado permitirá en los cálculos prácticos para la descripción de los resultados experimentales (**NOTA: Esto puede justificar el uso de los PP que incluyen la capa 4f en lugar del uso de los ECPSC**). Típicamente un apropiado compromiso con un hamiltoniano

menos riguroso y la posibilidad de usar bases más extendidas de uno y varios electrones da una mejor representación.

Referencias

- [1] Ochi, M.K. (1982). *Stochastic analysis and probabilistic prediction of random seas*. Advances in Hydrosiences, **13**:217-375.
- [2] Wyland, R.M. and Thornton, E.B. (1991). *Extremal wave statistics using three hindcasts*. J. Waterw., Port, Coast Oc. Eng., ASCE, **117**(1):60-74.
- [3] Martínez-Díaz, A. y Coria-Méndez, P. *Probability distribution of wave height in Todos Santos Bay, B.C., México* Ciencias marinas, **19**(2):203-218.