

Química Computacional

2024-2025

Paulo J. Costa

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
Computational Chemistry & Molecular Interactions Lab

Aula 6



Ciências
ULisboa

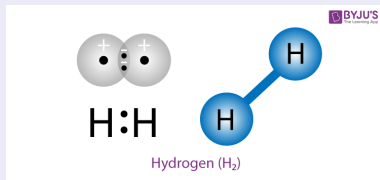
1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock

Consiste em substituir o problema multi-electrónico por um problema mono-electrónico em que a repulsão electrão-electrão é tratada de **forma média**. É o método que serve de base a métodos mais precisos.

Antes de generalizarmos, vamos primeiro abordar um sistema simples: a molecular de H_2 descrita por uma base mínima.



1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock: premissas

A função de onda anti-simétrica **mais simples** que pode ser usada para descrever o **estado fundamental** de um sistema de N electrões: determinante de Slater

O princípio variacional diz-nos que $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \geq \mathcal{E}_0$

Flexibilidade variacional da função de onda: escolha das spin-orbitais de um único determinante de Slater $|\Psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_N\rangle$

A equação de Hartree-Fock resulta da minimização de $\mathcal{E}_0$ em função das spin orbitais usando uma equação de valores próprios $f(i)\chi_i(X_i) = \mathcal{E}\chi_i$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock: premissas

$$f(i)\chi_i(X_i) = \mathcal{E}\chi_i$$

$f(i)$ é um operador **mono-electrónico efectivo**

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(i) \quad (1)$$

onde $\nu^{HF}(i)$ é o potencial de Hartree-Fock: representa o **potencial médio** sentido pelo electrão i devido à presença dos outros $N - 1$ electrões.

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock: premissas

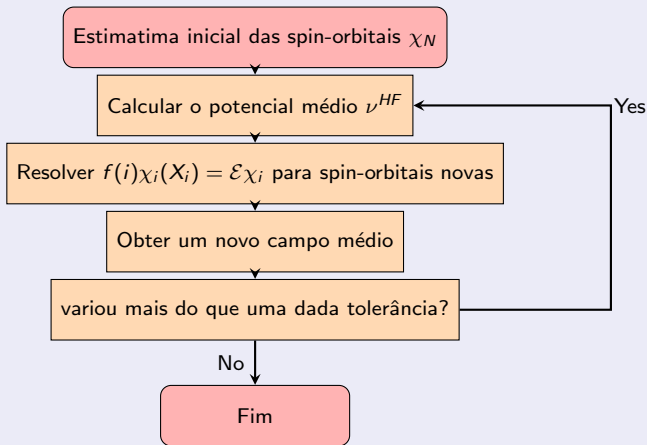
$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(i)$$

note que $f(i)$ depende das suas próprias funções próprias através de $\nu^{HF}(i)$. Esta equação não linear tem de ser resolvida por um **processo iterativo**: **método do campo auto-consistente** ou **SCF** “*self consistent field*”).

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock: SCF



1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock: funções base

No método de Hartree-Fock, a parte espacial $\Psi(\vec{r})$ das spin orbitais $\chi(\mathbf{x})$ é expandida como uma combinação linear de um **conjunto finito de funções base espaciais**

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{u=1}^K \underbrace{C_{ui}}_{\text{coeficientes de expansão}} \underbrace{\phi_u}_{\text{função base}} \quad (2)$$

que resultam em $2K$ spin orbitais.

Resolvemos a equação de Hartree-Fock usando técnicas de diagonalização de matrizes, obtendo **os valores próprios** $\mathcal{E}$ e os **vectores próprios** C_{ui} da matriz representação do operador de Fock

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock: funções base

Solução do problema de valores próprios de Hartree-Fock: conjunto de spin orbitais ortonormais (χ_k) com energia $\mathcal{E}_k$.

Note que a N spin orbitais de energia mais baixa designam-se por **spin orbitais ocupadas**; as restantes $2K - N$ designam-se **spin orbitais virtuais ou desocupadas**

$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle$ é o determinante de Slater formado pelas spin orbitais ocupadas. É também a função de onda Hartree-Fock para o estado fundamental (melhor aproximação variacional)

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 Orbitais, Determinantes de Slater e Funções Base

Exemplo

E6.1 Para a molécula de H_2 , considere a seguinte expansão linear para as orbitais moleculares

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{u=1}^K C_{ui} \phi_u \quad (3)$$

onde ϕ_u é um conjunto **finito** de funções ($K = 4$) base espaciais.

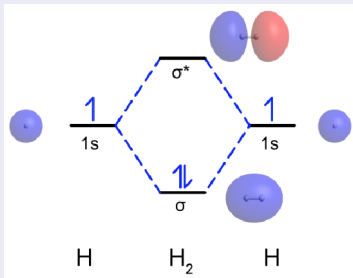
- Escreva todas as spin orbitais que pode formar partir do conjunto finito de funções base
- Escreva o determinante de Slater para o estado fundamental da molécula de H_2 de acordo com a aproximação de Hartree-Fock.
- Quantas spin orbitais solução da equação de Hartree-Fock são orbitais desocupadas ou virtuais?

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.5 Molécula de H_2 com uma base mínima

Modelo da Combinação Linear de Orbitais Atómicas - CLOA

Cada átomo de hidrogénio tem uma orbital atómica 1s



quando os 2 átomos de H se aproximam, formam-se orbitais moleculares: combinação linear de orbitais atómicas (LCAO)

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.5 Molécula de H₂ com uma base mínima

Modelo da Combinação Linear de Orbitais Atómicas - CLOA

Vamos então considerar 2 orbitais atómicos $\phi_1(\vec{r})$ e $\phi_2(\vec{r})$ centradas nos átomos 1 e 2, respectivamente. Poderíamos usar uma **orbital de Slater**

$$\phi_{1,2} = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r} \quad (4)$$

que é a orbital exacta 1s de um átomo de H (com $\zeta = 1$)

Poderíamos alternativamente usar **orbitais Gaussianas**

$$\phi_{1,2} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (5)$$

mais fáceis de integrar ($\alpha = \frac{8}{9\pi}$). A maior parte dos programas QM usam gaussianas!

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.5 Molécula de H_2 com uma base mínima

Modelo da Combinação Linear de Orbitais Atómicas - CLOA

$\phi_1(\vec{r})$ e $\phi_2(\vec{r})$ são normalizadas mas **não são ortogonais** uma à outras (centradas em átomos diferentes)

$$\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1 \text{ mas } \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \neq 0 = S_{12} \quad (6)$$

Por outras palavras, as duas orbitais vão sobrepor-se e o **integral de sobreposição** é dado por

$$S_{12} = \int \phi_1^*(\vec{r}) \phi_2(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (7)$$

o valor de S_{12} depende da posição/distância dos núcleos:

$$S_{12} = 0 \text{ se } R_{12} = \infty$$

$$S_{12} = 1 \text{ se } R_{12} = 0$$

$$S_{12} = \int \phi_1^*(\vec{r}) \phi_2(\vec{r}) d(\vec{r}) \neq 0 \text{ se } 0 < R_{12} < \infty$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.5 Molécula de H_2 com uma base mínima

Modelo da Combinação Linear de Orbitais Atómicas - CLOA

Voltando à molécula de H_2 , quando os 2 átomos de H se aproximam, a partir das duas orbitais atómicas (funções base $\phi_1(\vec{r})$ e $\phi_2(\vec{r})$) **localizadas**, formamos (combinação linear) duas orbitais moleculares espaciais **deslocalizadas**.

$$\begin{aligned}\psi_1 &= [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2) \text{ ligante} \\ \psi_2 &= [2(1 - S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2) \text{ anti-ligante}\end{aligned}\tag{8}$$

Para obtermos as orbitais moleculares **exactas** da molécula de H_2 necessitaríamos de um número infinito de funções base. Contudo, como usámos uma base mínima (representação das orbitais 1s dos átomos de H), obtemos **uma solução aproximada**.

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.5 Molécula de H_2 com uma base mínima

Modelo da Combinação Linear de Orbitais

$$\psi_1 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2) \text{ ligante}$$

$$\psi_2 = [2(1 - S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2) \text{ anti-ligante}$$

dadas 2 orbitais moleculares espaciais (deslocalizadas), quantas spin orbitais podemos formar?



O estado fundamental Hartree-Fock neste modelo é o determinante $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.5 Molécula de H₂ com uma base mínima

Modelo da Combinação Linear de Orbitais Atómicas - CLOA

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{x})\alpha(\omega) \\ \chi_2(\mathbf{x}) &= \psi_1(\mathbf{x})\beta(\omega) \\ \chi_3(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{x})\alpha(\omega) \\ \chi_4(\mathbf{x}) &= \psi_2(\mathbf{x})\beta(\omega)\end{aligned}\tag{9}$$

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = |\psi_1\overline{\psi_1}\rangle = |1\overline{1}\rangle$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.6 Determinantes Excitados

Determinante do estado fundamental vs determinantes excitados

O estado fundamental de Hartree-Fock é dado por $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$: um **único determinante** formado por o conjunto de N spin orbitais **ocupadas** $\{\chi_a\}$

Contudo, com N electrões e $2K$ spin orbitais, podemos formar

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K - N)!} \quad (10)$$

determinantes únicos diferentes!

O estado fundamental $|\Psi_0\rangle$ é apenas um dos determinantes possíveis. Os restantes podem ser interpretados como **representações aproximadas de estados excitados do sistema**.

1.4.6 Determinantes Excitados

Exemplo

E6.2 Para a molécula de H_2 na nossa base mínima, quantos determinantes únicos podemos formar?

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.6 Determinantes Excitados

Configuration Interaction - CI

Os métodos mais simples (como HF) baseiam-se **num só determinante**. E apesar dos determinantes excitados serem representações pouco exactas dos estados excitados do sistema, podem ser usados para escrever **a função de onda exacta do sistema** como uma **combinação linear** de determinantes de Slater do estado fundamental e determinantes excitados:

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b;r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c;r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (11)$$

base do método CI

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.7 Hamiltoneano para a Molécula de H₂

Energia do Estado Fundamental para a Molécula de H₂ numa Base Mínima

O estado fundamental de Hartree-Fock para a molécula de H₂ numa base mínima é

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = |\psi_1\overline{\psi_1}\rangle = |1\overline{1}\rangle = 2^{1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Vamos então calcular o valor esperado da energia $\langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle$ usando o Hamiltoneano electrónico

$$\mathcal{H} = \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{1A}}\right)}_{h(1)} + \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{2A}}\right)}_{h(2)} + \frac{1}{r_{12}} \quad (13)$$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.7 Hamiltoneano para a Molécula de H_2

Energia do Estado Fundamental para a Molécula de H_2 numa Base Mínima

O estado fundamental de Hartree-Fock para a molécula de H_2 numa base mínima é

$$\mathcal{H} = \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{1A}} \right)}_{h(1)} + \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{Z_A}{r_{2A}} \right)}_{h(2)} + \frac{1}{r_{12}} \quad (14)$$
$$\mathcal{H} = h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

$h(1)$ e $h(2)$ são operadores mono-electrónicos: $\mathcal{O}_1 = h(1) + h(2)$

$\frac{1}{r_{12}}$ é um operador bi-electrónico: $\mathcal{O}_2 = \frac{1}{r_{12}}$

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.7 Hamiltoneano para a Molécula de H_2

Energia do Estado Fundamental para a Molécula de H_2 numa Base Mínima

Vamos então calcular o valor esperado da energia

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_1 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | r^{-1} | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

1. Cálculos de estrutura electrónica (Química Quântica)

1.4 Funções de Onda e Operadores de Sistemas Multi-electrónicos

1.4.4 A aproximação de Hartree-Fock

1.4.5 Molécula de H_2 com uma base mínima

1.4.6 Determinantes Excitados

1.4.7 Hamiltoneano para a Molécula de H_2