



Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos – PGF5360 e 4305360

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Método autoconsistente de Hartree



A maioria dos sistemas físicos consiste de sistemas de muitas partículas, cuja descrição obriga a inclusão, na equação de Schrödinger, de potenciais de interação interpartículas. Em princípio, a função de onda total do sistema de N corpos contém toda a informação possível sobre ele. Entretanto, uma solução rigorosa nunca foi obtida pois é impraticável obter-se uma solução analítica para o problema porque as coordenadas eletrônicas são inextricavelmente misturadas, ou seja, impossíveis de serem separadas. Dessa forma, se faz necessária a utilização de métodos aproximados para o tratamento destes sistemas, através de uma forma separável, os quais são muito importantes e amplamente utilizados para se obter a estrutura eletrônica de átomos, moléculas, sólidos, etc.

Em 1927, um ano após a publicação da equação de Schrödinger, Hartree formulou o que agora conhecemos como equações de Hartree para átomos. Ele assumiu que o núcleo junto com os elétrons formavam um campo esfericamente simétrico, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.



Douglas Hartree

Para resolver a equação de um elétron em um potencial esférico simétrico, Hartree introduziu, primeiro, unidades atômicas para eliminar constantes físicas. Depois, converteu o Laplaciano de coordenadas cartesianas para coordenadas esféricas, mostrando que a solução da equação de Schrödinger independente do tempo é um produto de uma função radial por funções harmônicas esféricas. A grande contribuição que Hartree fez à física foi o desenvolvimento de um método prático e útil de aproximação para átomos multieletrônicos, sendo um dos primeiros a realizar cálculos quantitativos para estes sistemas atômicos.

Ele desenvolveu, pioneiramente, o *método de campo autoconsistente*, onde se resolve numericamente uma equação radial para cada elétron que se move em um potencial central médio criado pelo núcleo e pelos demais elétrons, sendo o precursor de muitos dos métodos numéricos utilizados ainda hoje.



Método autoconsistente de Hartree



De acordo com o modelo de campo autoconsistente de Hartree para o átomo, o movimento de cada elétron no campo efetivo dos outros $N - 1$ é governado pela equação de Schrödinger de partícula única.

Vamos aplicar o modelo de Hartree ao átomo de He, que é composto pelo núcleo de carga pontual positiva Ze e por dois elétrons: elétron ① e elétron ②. O elétron ① move-se em um campo que é a combinação do campo do núcleo e do campo do elétron ②, que é tomado como uma distribuição contínua de carga negativa de densidade $\rho_2(\mathbf{r}) = e|\phi_2(\mathbf{r})|^2$ ($\phi_2(\mathbf{r}) \Rightarrow$ função de onda que descreve o estado do elétron ②)

$$\therefore V_{\phi_2}^1 = -\frac{Ze}{r} + e^2 \int \frac{|\phi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

vetor com origem no núcleo e é a posição instantânea do elétron ①

O comportamento dinâmico do elétron ① é governado pela equação de Schrödinger de partícula única:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\phi_2}^1 \right\} \phi_1 = \varepsilon_1 \phi_1 \equiv \mathcal{H}_1 \phi_1$$

Por argumento análogo, trocando os índices ① e ②, temos que a função de onda que descreve o estado do elétron ② é solução da equação:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\phi_1}^2 \right\} \phi_2 = \varepsilon_2 \phi_2 \equiv \mathcal{H}_2 \phi_2$$

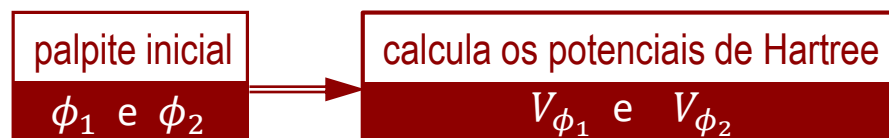
equações diferenciais acopladas: a solução ϕ_1 da primeira entra na equação diferencial da segunda no operador hamiltoniano $\mathcal{H}_2$, através de $V_{\phi_1}^2$ e vice-versa: equações de Hartree



Método autoconsistente de Hartree



A solução prática é realizada por um processo de aproximação sucessiva: palpite inicial para as funções de onda é usado para calcular V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} .



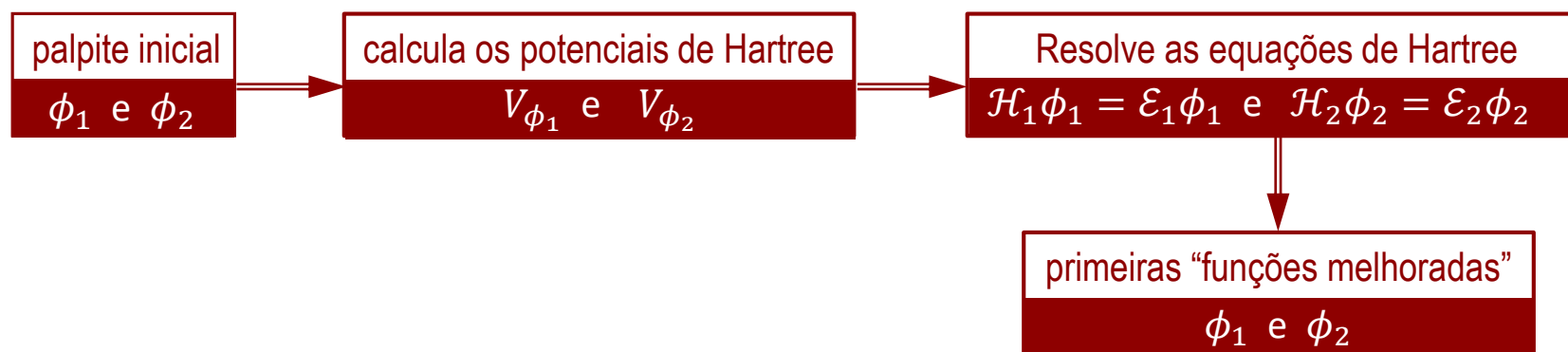
$$V_{\phi_i} = -\frac{Ze}{r} + e^2 \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$



Método autoconsistente de Hartree



A solução prática é realizada por um processo de aproximação sucessiva: palpite inicial para as funções de onda é usado para calcular V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} . As equações de Hartree (neste estágio desacopladas) são resolvidas para obter as “primeiras funções melhoradas” ϕ_1 e ϕ_2 .

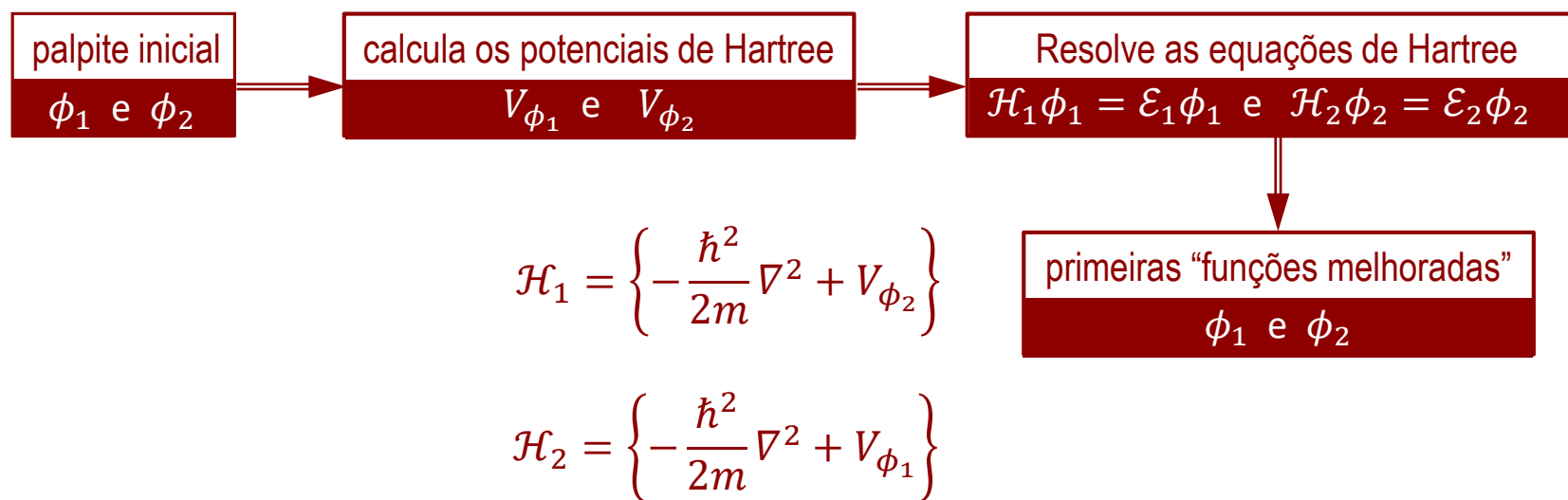




Método autoconsistente de Hartree



A solução prática é realizada por um processo de aproximação sucessiva: palpite inicial para as funções de onda é usado para calcular V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} . As equações de Hartree (neste estágio desacopladas) são resolvidas para obter as “primeiras funções melhoradas” ϕ_1 e ϕ_2 .

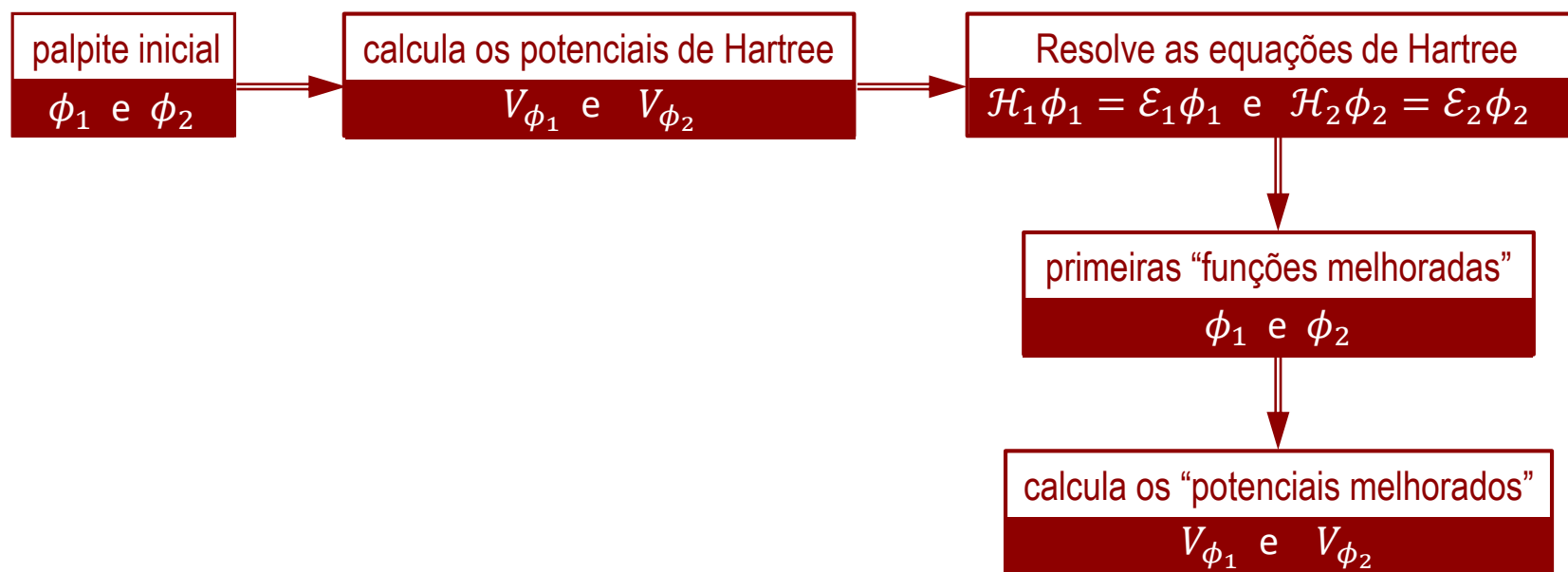




Método autoconsistente de Hartree



A solução prática é realizada por um processo de aproximação sucessiva: palpite inicial para as funções de onda é usado para calcular V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} . As equações de Hartree (neste estágio desacopladas) são resolvidas para obter as “primeiras funções melhoradas” ϕ_1 e ϕ_2 . Estas são, por sua vez, usadas para obter os “potenciais melhorados” V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} .

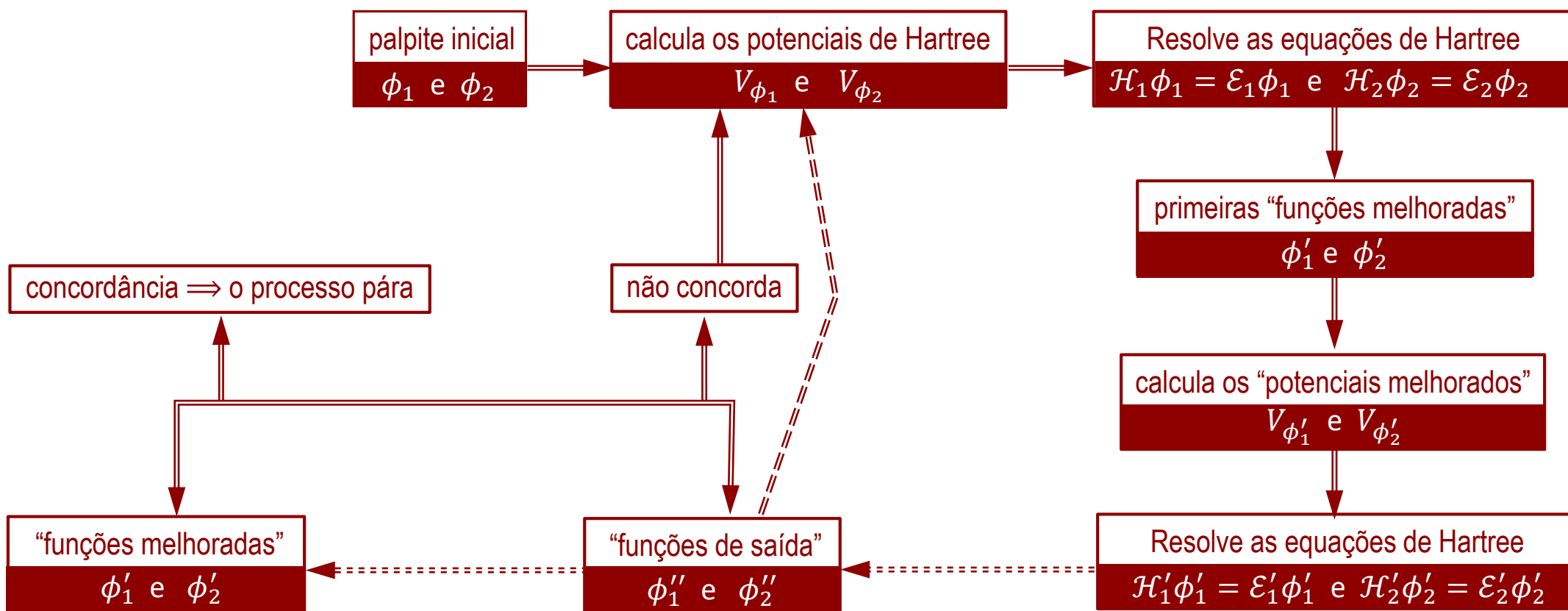




Método autoconsistente de Hartree



A solução prática é realizada por um processo de aproximação sucessiva: palpite inicial para as funções de onda é usado para calcular V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} . As equações de Hartree (neste estágio desacopladas) são resolvidas para obter as “primeiras funções melhoradas” ϕ'_1 e ϕ'_2 . Estas são, por sua vez, usadas para obter os “potenciais melhorados” $V_{\phi'_1}$ e $V_{\phi'_2}$. O processo é continuado até que as funções de entrada do penúltimo ciclo e saída do último ciclo concordem dentro de um critério de precisão desejado.





Método autoconsistente de Hartree

Átomos de N elétrons

Cada elétron se move no campo do potencial criado pelo núcleo mais aquele criado pelos $N - 1$ outros elétrons (tratado como uma superposição de distribuições de carga negativa). Isso nos leva a N equações integrodiferenciais acopladas:

$$\mathcal{H}_i \phi_i = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\phi_1, \dots, \phi_N}^i \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, i = 1, \dots, N$$

representam a energia total de partícula única no campo autoconsistente e é negativo

Estas equações foram escritas por Hartree em 1927 de maneira intuitiva, onde ele considerou que o movimento de cada elétron fosse independente, sob efeito do núcleo e do campo médio de todos os outros elétrons. Ele assumiu, ainda, que o potencial teria simetria esférica, sendo o potencial médio uma função das funções de onda eletrônicas. Desse modo, ele primeiro construiu um potencial médio e resolveu as equações de Hartree com ele. Então, um novo potencial médio foi construído com a ajuda das funções de onda obtidas. Com o novo potencial médio, as equações foram resolvidas novamente. Este passo iterativo foi repetido diversas vezes até a convergência ter sido obtida, isto é, até a consistência ter sido alcançada. Este método proposto por Hartree é denominado método autoconsistente.

Em 1928, Slater e Gaunt, independentemente, mostraram que as equações de Hartree são exatamente as condições para otimização de uma solução aproximada da equação $\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, usando a forma separável para a função de onda: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N)$



Método autoconsistente de Hartree



Aproximação de elétrons independentes

$$H = \sum_{i=1}^N V_i + \sum_{i=1}^N T_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij} = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij},$$

operador energia de interação entre o núcleo e o i -ésimo elétron

operador energia cinética do i -ésimo elétron

operador energia potencial entre os elétrons i e j

A função de onda total do sistema de N elétrons é construída como um produto de funções de partícula única, independentes do spin, as quais formam um conjunto completo e ortonormal, tal que

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_m, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \phi_3(\vec{r}_3) \dots \phi_i(\vec{r}_i) \dots \phi_N(\vec{r}_N)$$

função de onda do i -ésimo elétron

A energia total do sistema é:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \\ &= \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \left\{ \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\int \phi_i^*(\vec{r}_i) H_i \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right] \end{aligned}$$



Método autoconsistente de Hartree

Aproximação de elétrons independentes



$$E = \sum_{i=1}^N \left[\int \phi_i^*(\vec{r}_i) H_i \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right]$$

Como as funções de onda de partícula única formam um conjunto completo e ortonormal, temos que

$$\int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = 1 \quad \text{de modo que} \quad \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \delta \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = 0$$

Para encontrar um mínimo da energia total do sistema devemos ter $\delta E = 0$, com a restrição de que o número total de partículas N , dado por

$$N = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i,$$

se mantenha constante.

$$\implies \delta E = \delta \left\{ \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \varepsilon_i \left[N - \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right] \right\} = 0.$$



Método autoconsistente de Hartree



Aproximação de elétrons independentes

$$\delta E = \delta \left\{ \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \varepsilon_i \left[N - \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right] \right\} = 0$$

Aplicando, então, uma variação em Ψ :

$$\begin{aligned} \delta E = 0 = & \sum_{i=1}^N \left\{ \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_i) H_i \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[\iint \delta \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j + \right. \right. \\ & \left. \left. + \iint \phi_i^*(\vec{r}_i) \delta \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right] - \varepsilon_i \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right\} + \text{complexo conjugado} \end{aligned}$$

Se um número complexo é nulo significa que tanto a parte real como a parte imaginária são nulas, não havendo necessidade de continuarmos escrevendo o termo c.c. Além disso, como o segundo e o terceiro termos do segundo membro da equação são iguais, podemos re-escrevê-la:

$$\delta E = \sum_{i=1}^N \left\{ \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_i) \left[H_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \iint \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j - \varepsilon_i \right] \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right\}$$



Método autoconsistente de Hartree

Aproximação de elétrons independentes



$$\delta E = \sum_{i=1}^N \left\{ \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_i) \left[H_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \iint \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j - \varepsilon_i \right] \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right\}$$

Como as variações $\delta \phi_i^*(\vec{r}_i)$ são independentes e a integral acima deve ser nula para qualquer variação, então o integrando deve ser nulo, o que leva às equações não lineares de Hartree, de partícula única:

$$\left[H_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \Longrightarrow \text{Equações de Hartree}$$

*Conjunto de N
equações acopladas
de um elétron*



Método autoconsistente de Hartree



Aproximação de elétrons independentes

Para calcular a energia total do sistema devemos multiplicar as equações de Hartree, à esquerda, por $\phi_i^*(\vec{r}_i)$, integrar em $d\vec{r}_i$ e somar sobre todos os i 's:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}_i) H_i \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

comparando

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \left[\int \phi_i^*(\vec{r}_i) H_i \phi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right]$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \int \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

→ *Energia total do átomo na metodologia de Hartree*

J. C. Slater: Quantum Theory of Atomic Structure, vol. 2

D. R. Hartree: The Calculation of Atomic Structures New York: Wiley; London.

S. M. Blender, Am. J. Phys. **33**, 431 (1965).

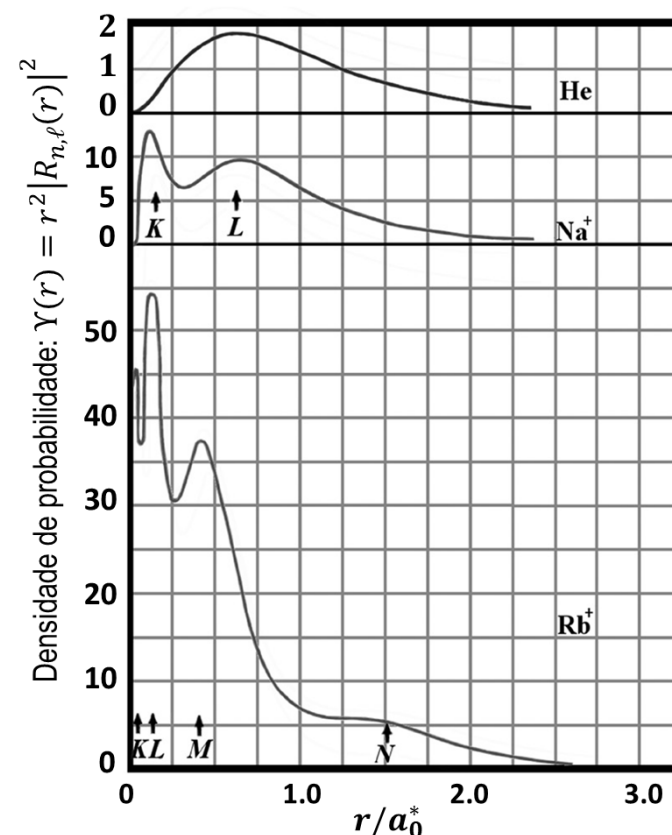
Lucy V. C. Assali



Método autoconsistente de Hartree



Ao fazer ligações entre dados experimentais e os auto-valores ε_i obtidos por suas equações, Hartree notou que eles poderiam ser comparados, com boa aproximação, com as energias de ligação do elétron. Hartree aplicou o modelo por ele proposto a diversos átomos. Por exemplo, no caso do Rb^+ a concordância entre os valores calculados para as energias dos orbitais mais internos (referentes às camadas K, L, M e N) e as energias dos níveis de raios-X é muito boa, com erro máximo de $\sim 8\%$. Como consequência dos bons resultados obtidos para as energias dos níveis de raios-X de outros átomos ou íons, Hartree aplicou seu método ao átomo de He e verificou uma excelente concordância entre o valor calculado (24,84 eV) para a energia do orbital $1s$ do átomo de He, no estado fundamental, e o valor experimental obtido para a primeira energia de ionização (24,6 eV). Esta concordância pode ser devida a qualquer uma das duas situações: os efeitos de relaxação orbital (ou seja, o rearranjo da nuvem eletrônica como resultado da ionização) e a correlação eletrônica são muito pequenos ou, estes dois efeitos se cancelam. Como a relaxação orbital certamente não é pequena neste caso, o mais provável é que os dois efeitos se cancelam.



Função de distribuição radial obtida a partir do método de Hartree para o He, Na^+ e Rb^+ . A área sob a curva fornece o número total de elétrons do átomo.

- Hartree, D. R.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, pag. 98 e 111.

- Silmar A. do Monte e Elizete Ventura, *A IMPORTÂNCIA DO MÉTODO DE HARTREE NO ENSINO DE QUÍMICA QUÂNTICA*. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, 527-534, 2011.



Método autoconsistente de Hartree



As funções de onda da teoria de Hartree não são antissimétricas e, portanto, o princípio de exclusão de Pauli não é satisfeito. No entanto, em 1927, o princípio de exclusão de Pauli completo ainda não havia sido inventado, só estava claro o princípio de exclusão em termos de números quânticos, mas não estava claro que a função de onda dos elétrons deveria ser antissimétrica. Devemos notar, ainda, que a equação de Schrödinger não apresenta nenhuma dependência com o spin do elétron e, se cada elétron é colocado em outro estado de partícula única, o princípio pode ser obedecido. Alguns anos depois, Slater mostrou que eram necessárias funções de onda determinantis (antissimétricas) e Fock publicou as "equações com exchange", agora conhecidas como equações de Hartree-Fock.

O método do campo autoconsistente, e suas extensões, fornecem energias atômicas totais com erros menores do que 1%, conferindo as estimativas mais precisas que temos das densidades de carga eletrônicas.

Considerando que no período do desenvolvimento de seu método a maioria das aproximações propostas se baseavam em utilizar aproximações numéricas de difícil compreensão, Hartree contribuiu de maneira valiosa e importante, com seu modo prático, almejando objetivos realistas e trabalhando para manter as teorias simples e, ao mesmo tempo, tão precisas quanto possível.