

METODO DE HFB EN LA CORRELACION MOLECULAR

M. Piris y R. Cruz. Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Nucleares, Habana, Cuba

RESUMEN

Se propone un nuevo método para calcular la energía del estado fundamental, así como la correspondiente energía de correlación electrónica, en moléculas con un número par de electrones. La transformación de los términos monoeléctricos del Hamiltoniano en términos bielectrónicos y la aplicación del principio variacional de Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB) al nuevo Hamiltoniano equivalente son presentadas. La aproximación de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) para la función de onda molecular es usada de forma análoga a la descripción de la superconductividad en metales, mostrándose algunos resultados de cálculos en el estado fundamental de varias moléculas que validan el método.

ABSTRACT

A new method is proposed for calculating the ground state energy and the corresponding electronic correlation energy of molecules with even number of electrons. A transformation of single-electron terms of Hamiltonian into terms of double-electron type and the application of Hartree-Fock-Bogolyubov variational principle to the new equivalent Hamiltonian are presented. A Bardeen-Cooper-Schrieffer-type ansatz is used for the molecular wave function in analogy with the description of superconductivity in metals. Some test calculations on the ground state of several molecules show the goodness of this method.

1. INTRODUCCION

La descripción más simple de un sistema multieletrónico comienza generalmente con el modelo de partículas independientes de Hartree-Fock (HF). Es bien conocido que este modelo conlleva a una descripción inadecuada de los estados excitados, las reacciones químicas, etc; debido a que no tiene en cuenta toda la correlación electrónica. Como consecuencia de esto también, el modelo de HF reporta un valor esperado del Hamiltoniano superior al valor real de la energía total del sistema. La diferencia entre el valor exacto de la energía total y la más baja solución posible de HF se define como la energía de correlación [1]:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (1)$$

El objetivo de este trabajo es proponer un nuevo método de determinación de la energía de correlación en moléculas con un número par de electrones, haciendo uso del principio variacional de HFB. N.N.

Bogolyubov introdujo este principio por primera vez en su trabajo acerca de la condición de

superfluidez de la materia nuclear [2] y lo generalizó en [3] para cualquier sistema de muchas partículas. Este principio constituye una generalización del método sugerido por Fock [4], pues determina el mínimo de energía en una clase de funciones más amplia que las funciones de HF, conteniendo además a estas últimas.

2. TEORÍA

En el marco de la aproximación adiabática [5], el Hamiltoniano de un sistema compuesto por n electrones y N núcleos, en el formalismo de la segunda cuantificación se puede escribir como:

$$H = \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda | h | \lambda' \rangle a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4} \langle \lambda_1\lambda_2 | \lambda_3\lambda_4 \rangle a_{\lambda_1}^{\dagger} a_{\lambda_2}^{\dagger} a_{\lambda_3} a_{\lambda_4} \quad (2)$$

donde $\langle \lambda | h | \lambda' \rangle$ representa al elemento matricial $\lambda \lambda'$ de los términos de la energía cinética y la atracción nuclear, y $\langle \lambda_1\lambda_2 | \lambda_3\lambda_4 \rangle$ es la integral de repulsión electrónica escrita en la notación de Condon y Shortley. En calidad de funciones

uniparticulares $\{|\lambda\rangle\}$ tomaremos los orbitales de HF [6] a las distancias de equilibrio entre los núcleos.

La aplicación del principio de HFB directamente al Hamiltoniano de un sistema multielectrónico, en el cual la única interacción entre los electrones es la repulsión coulombiana, conduce al mínimo de HF. Para obtener correlación entre las partículas en el marco de la aproximación de HFB es necesario que existan interacciones suficientemente grandes de tipo atractivo entre las mismas. Por esta razón transformaremos los términos monoeléctronicos del Hamiltoniano en términos bielectrónicos, obteniendo un nuevo Hamiltoniano equivalente, en el cual los electrones interactúan entre sí con un nuevo potencial, correspondiente a la interacción resultante de los electrones en presencia de los núcleos atómicos de la molécula.

En un sistema con n electrones el operador unidad se puede expresar como:

$$\sum_{\lambda} \frac{a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda}}{n} = \sum_{\lambda\lambda'} \frac{a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda'}}{n} \delta_{\lambda\lambda'} = 1 \quad (3)$$

Insertando a (3) en el primer término de la ec. (2), obtenemos:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_2' \lambda_1'} \langle \lambda_1 \lambda_2 | V | \lambda_2' \lambda_1' \rangle a_{\lambda_1}^{\dagger} a_{\lambda_2}^{\dagger} a_{\lambda_2'} a_{\lambda_1'} \quad (4)$$

$$\langle \lambda_1 \lambda_2 | V | \lambda_2' \lambda_1' \rangle = \frac{2 \langle \lambda_1 | h | \lambda_1' \rangle}{n-1} \delta_{\lambda_2 \lambda_2'} + \langle \lambda_1 \lambda_2 | \lambda_2' \lambda_1' \rangle \quad (5)$$

Introduzcamos ahora los operadores de las cuasipartículas mediante la transformación especial de Bogolyubov [7]:

$$a_{q\sigma} = u_q \alpha_{q,-\sigma} + \sigma v_q \alpha_{q\sigma}^{\dagger} \quad (6)$$

y definamos el estado principal de nuestro sistema como el vacío de las cuasipartículas, es decir la función de este estado $|\Psi_0\rangle$ satisface la condición:

$$\alpha_{q\sigma} |\Psi_0\rangle = 0 \quad (7)$$

La función Ψ_0 coincide con la función de BCS [8] si se representa a través de los operadores $a_{q\sigma}^{\dagger}, a_{q\sigma}$ (ver [9]):

$$|\Psi_0\rangle = \prod_q (u_q + v_q a_{q,+}^{\dagger} a_{q,-}^{\dagger}) |0\rangle \quad (8)$$

Transformando a $a_{q\sigma}^{\dagger}, a_{q\sigma}$ en los operadores $\alpha_{q\sigma}^{\dagger}, \alpha_{q\sigma}$ no es difícil calcular el valor medio de la energía en el estado principal $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$:

$$E_0 = \sum_q (\langle q|h|q\rangle + \varepsilon_q) \rho_q + \sum_{qq'} I_{qq'} \Phi_q \Phi_{q'} \quad (9)$$

$$\varepsilon_q = \langle q|h|q\rangle + \sum_{q'} \langle qq'|q'q\rangle \rho_{q'} \quad (10)$$

$$I_{qq'} = \langle qq'|q'q\rangle + \frac{4\delta_{qq'}}{n-1} \langle q|h|q\rangle \quad (11)$$

En (9) se introdujeron las funciones,

$$\rho_q = v_q^2 \quad (12)$$

$$\Phi_q = u_q v_q \quad (13)$$

las cuales se relacionan por la expresión,

$$\rho_q = \rho_q^2 + \Phi_q^2 \quad (14)$$

La función Ψ_0 contiene términos que no conservan el número de partículas, por esta razón es necesario imponer al menos que el valor medio de este operador coincida con el número de electrones n , obteniéndose otra condición adicional para la función ρ_q :

$$\langle \Psi_0 | \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_q \rho_q = n \quad (15)$$

De (15) podemos ver que $2\rho_q$ representa la densidad electrónica en la órbita espacial q . Finalmente se determinan las funciones ρ_q y Φ_q de la condición de mínimo para la energía E_0 utilizando el método de Lagrange, obteniendo el siguiente sistema de ecuaciones no lineales:

$$2(\epsilon_q - \chi)\Phi_q + (1 - 2\rho_q)\sum_q I_{qq'}\Phi_{q'} = 0 \quad (16)$$

$$\rho_q = \rho_q^2 + \Phi_q^2, \quad 2\sum_q \rho_q = n$$

3. RESULTADOS

La Tabla I reporta los valores computados de las energías de HF, de correlación y totales para varias moléculas. Todos los cálculos fueron realizados con una base doble zeta de Huzinaga y Dunning. Con el objetivo de comparar nuestros resultados se muestran además los valores calculados en [10] para las geometrías experimentales.

La figura 1 muestra una solución típica del sistema (16), en líneas discontinuas aparece la función ρ_q para el caso de HF. Como se puede apreciar, debido a la correlación, los pares de electrones con spins opuestos ocupan parte del tiempo orbitales moleculares, situados por encima del nivel de Fermi.

En la figura 2 hemos reflejado los valores de la función de correlación:

$$C_q = \left| \sum_q I_{qq'}\Phi_{q'} \right| \quad (17)$$

Podemos afirmar que los orbitales más cercanos al nivel de Fermi son los de mayor contribución en la correlación electrónica, mientras que los electrones ocupantes de los orbitales más profundos se comportan como partículas independientes.

4. CONCLUSIONES

Comparando con otros métodos de cálculo de la energía de correlación, nuestro método refleja explícitamente la probabilidad de ocupación de cada orbital molecular a través de ρ_q , siendo económico para sistemas relativamente grandes y de fácil implementación en PC.

Ha sido demostrado que los electrones en las moléculas se comportan de manera similar a como lo hacen los nucleones en los núcleos atómicos con capas incompletas, así como los electrones en un metal superconductor.

A la investigación de las consecuencias de este apareamiento en otras propiedades de las moléculas serán dirigidos nuestros próximos trabajos.

Tabla I. Energías de Hartree-Foc, Totales y de Correlación (en Hartrees)

Molécula	$E_{HF}(a)$	$-E_{HF}^{LM}(b)$	$-E_{TOT}(c)$	$-E_{TOT}(d)$	$E_{HF} - E_{TOT}(e)$	$-E_{HF}^{LM} - E_{TOT}(f)$
CH ₄	40.19	40.22	40.63	40.52	0.44	0.30
NH ₃	56.18	56.21	56.71	56.58	0.53	0.37
BF	124.08	124.16	124.62	124.66	0.54	0.50
C ₂ H ₂	76.80	76.85	77.31	77.33	0.51	0.48
N ₂	108.88	108.98	109.52	109.53	0.64	0.59
HCN	92.84	92.91	93.31	93.42	0.47	0.51
F ₂	198.71	198.76	199.41	199.50	0.70	0.74
HCl	460.03	460.08	460.57	460.78	0.54	0.70
H ₂ H	398.62	398.67	399.14	399.37	0.52	0.70

(a): Energías de HF computadas en este trabajo

(b): Energías computadas en [10], todas cercanas al límite de HF

(c): Energías totales computadas en este trabajo

(d): Energías totales computadas en [10]

(e): Energías de correlación computadas en este trabajo.

(f): Energías de correlación inferidas de [10].

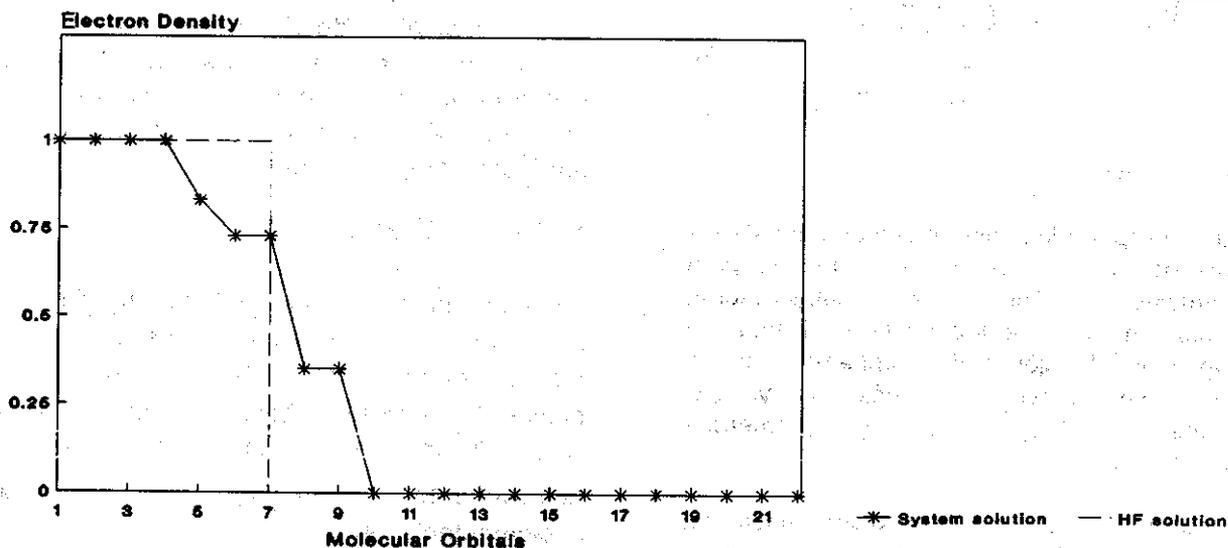


Figure 1. Dependence of electron density of spin-orbitals for HCN molecule.

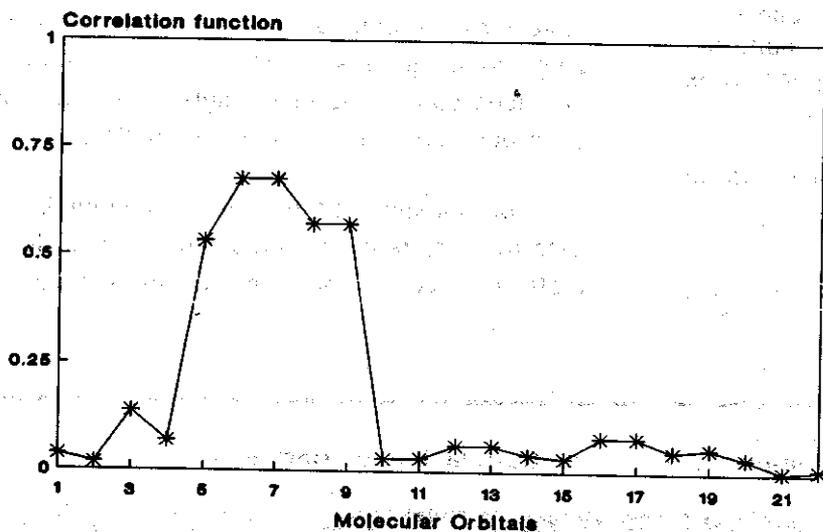


Figure 2. Dependence of correlation correction function of molecular orbitals for HCN molecule.

REFERENCIAS

- [1] Lowdin, P.O.(1959): Advances in Chemical Physics, 2, Interscience Publishers, New York.
- [2] Bogolyubov, N.N. (1958): Dokl. Akad. Nauk. SSSR 119, 52.
- [3] Bogolyubov, N.N. (1958): Dokl. Akad. Nauk. SSSR 119, 244.
- [4] Fock , B.A. (1930): Z. Phys. 61, 126.
- [5] Born, M. and J.R. Oppenheimer (1927): Ann. Phys. 84, 457.
- [6] Roothaan, C.C.J. (1951): Rev. Mod. Phys. 23, 69 *ibid.* 32,179 (1960).
- [7] Bogolyubov, N.N. (1958): Nuovo Cim. 7, 794.
- [8] Bardeen J. L.N.Cooper and J.R. Schrieffer (1957): Phys. Rev. 108, 1175.
- [9] Soloviev, V.G(1963): Selected Topics in Nuclear Theory, IAEA, Vienna; *ibid.* Theory of complex nuclei, Nauka, Moscow 1971.
- [10] Clementi, E., S.J. Chakravorty and G. Corongiu (1989): Modern Techniques in Computational Chemistry, Chapter 15, p. 607, ESCOM, Leiden, 1989.