

# Equações de Hartree-Fock

João Paulo Picchetti

FI002 - IFGW - Universidade Estadual de Campinas

16 de dezembro de 2020

# Átomos e mecânica quântica

- ▶ Hidrogênio

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1}$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

- ▶ Hélio

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Uso de métodos de aproximação é inevitável

**Periodic Table of the Elements**

The image shows a standard periodic table of elements. The elements are arranged in rows and columns, color-coded by groups. The table includes element symbols, atomic numbers, and names. The groups are color-coded as follows: Group 1 (red), Group 2 (orange), Groups 3-10 (yellow), Group 11 (light green), Group 12 (green), Groups 13-18 (purple), Group 19 (pink), and Group 20 (light blue). The lanthanide and actinide series are shown at the bottom of the table.

## Hamiltoniana e função de onda tentativa

Suponha agora que temos um átomo com  $N$  elétrons, que interagem entre si e com o núcleo, de carga  $Z$ . A Hamiltoniana correspondente (em unidades atômicas) é:

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_{\xi}^{N_z} \frac{Z_{\xi}}{|\vec{x}_i - \vec{x}_{\xi}|}}_{\hat{h}_1(\vec{x}_i)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}}_{\hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j)}$$

O método de Hartree-Fock começa com uma função de onda tentativa dada por um determinante de Slater normalizado:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

## O funcional de energia

A energia do sistema é dada por:

$$E_H = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle$$

Como calcular valores esperados do tipo  $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$  se  $|\Psi\rangle$  é dado por um determinante de Slater?

### Regras de Slater-Condon

- ▶ Operadores de partícula única

$$\langle \Psi | \sum_n \hat{h}_1(\vec{x}_n) | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle$$

- ▶ Operadores de duas partículas

$$\langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{h}_2(\vec{x}_n, \vec{x}_m) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle]$$

## O funcional de energia

Juntando tudo, a energia do sistema é dada por:

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i^N \underbrace{\langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle}_{h_{ii}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\underbrace{\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle}_{J_{ij}} - \underbrace{\langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle}_{K_{ij}}]$$

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Para ver Regras de Slater-Condon:

- ▶ Modern Quantum Chemistry - Attila Szabo, Neil. S. Ostlund - Seção 2.3 : Operators and Matrix Elements
- ▶ Ideas of Quantum Chemistry - Lucjan Piela - Apêndice M

## Caso particular: camadas fechadas

Um caso particular de grande interesse é o de camadas fechadas, quando temos  $N$  elétrons dispostos em  $N/2$  camadas de modo que em cada camada há um elétron com spin para cima e um elétron com spin para baixo. Nesse caso, a função tentativa é:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) \alpha(1) & \phi_1(\mathbf{x}_1) \beta(1) & \dots & \phi_{N/2}(\mathbf{x}_1) \beta(1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) \alpha(2) & \phi_1(\mathbf{x}_2) \beta(2) & \dots & \phi_{N/2}(\mathbf{x}_2) \beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) \alpha(N) & \phi_1(\mathbf{x}_N) \beta(N) & \dots & \phi_{N/2}(\mathbf{x}_N) \beta(N) \end{vmatrix}$$

e a energia pode ser escrita como:

$$E_0 = \sum_a^{N/2} 2h_{aa} + \sum_{ab}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab})$$

## O caminho para as equações de Hartree-Fock

Queremos minimizar o funcional da energia:

$$\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle]$$

Vamos usar o método variacional com as funções de partícula única como "parâmetros variacionais":

$$\phi_k \rightarrow \phi_k + \delta\phi_k \quad \Rightarrow \quad \delta \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = 0$$

Queremos que as funções de partícula única permaneçam ortogonais e normalizadas durante todo o processo,  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Garantimos isso usando multiplicadores de Lagrange:

$$\delta F \equiv \delta \left[ \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0$$

## Operadores de partícula única

Temos  $N^2$  multiplicadores de Lagrange, que podem ser dispostos em uma matriz quadrada  $\Lambda$ , de elementos  $\lambda_{ij}$ . Pode-se mostrar que essa matriz é hermitiana:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$$

Primeiro, vejamos como os operadores de partícula única mudam com uma variação em um dos orbitais  $\phi_k$ :

$$\begin{aligned} \delta \langle \Psi | \sum_i \hat{h}_1(\vec{x}_i) | \Psi \rangle &= \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \delta \phi_k \rangle = \\ &= \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle^* \end{aligned}$$

Foi usado que:

$$\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle^*$$



A variação do termo de duas partículas é mais complicada, mas análoga:

$$\begin{aligned}
 \delta \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j) | \Psi \rangle &= \delta \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ \langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \} = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i \{ \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \\
 &\quad - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_j \{ \langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \langle \phi_k \phi_j | \hat{h}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle \\
 &\quad - \langle \phi_j \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_k | \hat{h}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle \}
 \end{aligned}$$

Essa expressão pode ser simplificada fazendo uso da seguinte identidade:

$$\langle f_1 f_2 | \hat{A} | f_3 f_4 \rangle = \langle f_2 f_1 | \hat{A} | f_4 f_3 \rangle$$

Aplicando essa identidade nos termos da somatória em  $j$ , obtemos os mesmos termos da somatória em  $i$ , exceto pelos índices. Como eles são arbitrários e independentes, podemos somar, fazendo desaparecer o fator  $1/2$  e simplificando a expressão para:

$$\begin{aligned} \delta \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j) | \Psi \rangle &= \sum_i \{ \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \\ &\quad - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle \} \end{aligned}$$

Usando que  $\hat{h}_2$  é hermitiano, em analogia ao que foi feito para  $\hat{h}_1$  no caso de partícula única, obtemos:

$$\delta \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j) | \Psi \rangle = \sum_i [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^* - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^*]$$

A variação dos multiplicadores de Lagrange é feita da mesma maneira. No fim, juntando tudo:

$$\begin{aligned} \delta F &= \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle^* \\ &+ \sum_i [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^* \\ &- \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^*] \\ &- \sum_i [\lambda_{ik} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle^* + \lambda_{ki} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle] = 0 \end{aligned}$$

É importante lembrar que os termos que compõem  $\delta F$  são todos integrais das funções de onda de partícula única. Por exemplo:

$$\langle \delta\phi_k\phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i\phi_k \rangle = \iint \delta\phi_k^*(\vec{x}_1)\phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\phi_i(\vec{x}_1)\phi_k(\vec{x}_2)d\vec{x}_1d\vec{x}_2$$

Por razões de conveniência, é comum realizar a derivada funcional em relação a  $\phi_k^*$ , ao invés de  $\phi_k$ .

**Derivada funcional:**

$$\frac{dF[f + \varepsilon\eta]}{d\varepsilon}\Big|_{\varepsilon=0} \equiv \int dx_1 \frac{\delta F[f]}{\delta f(x_1)}\eta(x_1), \quad \delta f(x) = \varepsilon\eta(x)$$

Como estamos considerando variações apenas com respeito a  $\delta\phi_k^*$ , podemos de cara ignorar os termos com  $\delta\phi_k$  no ket, e é possível mostrar que avaliar  $\frac{\delta F}{\delta\phi_k^*}$  equivale a eliminar  $\delta\phi_k$  dos bras na equação (1) e também a integral sobre seu argumento.

Então:

$$\hat{h}_1 \phi_k(\vec{x}_1) + \sum_i \left\{ \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\vec{x}_2) \phi_k(\vec{x}_1)] d\vec{x}_2 - \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\vec{x}_1) \phi_k(\vec{x}_2)] d\vec{x}_2 \right\} = \sum_i \lambda_{ki} \phi_i(\vec{x}_1)$$

É comum escrever essa equação na forma:

$$\left[ \hat{h}_1 + \sum_i \left( \hat{J}_i - \hat{K}_i \right) \right] \phi_k = \sum_i \lambda_{ki} \phi_i$$

O operador  $\hat{J}$  corresponde à interação clássica de duas distribuições eletrônicas dadas por  $|\phi_i|^2$  e  $|\phi_k|^2$ .

O operador  $\hat{K}$  não possui análogo clássico, e é um resultado da propriedade de antissimetria da função de onda para férmions.

## Operador de Fock e equações de Hartree-Fock

A equação do slide anterior pode ser reescrita como:

$$\hat{F}\phi_k = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki}\phi_i,$$

onde fica definido o operador de Fock:

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_i \left( \hat{J}_i - \hat{K}_i \right)$$

Podemos escolher um conjunto de multiplicadores de Lagrange tal que  $\lambda_{ki} = \delta_{ki}\epsilon_k$ , de modo que:

$$\hat{F}\phi_k = \epsilon_k\phi_k$$

Esse é um conjunto de equações de autovalores para o operador de Fock, uma para cada  $k$ . Essas são as equações de Hartree-Fock.

## Referências

- [1] Modern Quantum Chemistry - Attila Szabo, Neil. S. Ostlund
- [2] Ideas of Quantum Chemistry - Lucjan Piela
- [3] Lecture IV: The Hartree-Fock method - METU/Physics - <http://www.physics.metu.edu.tr/hande/teaching/741-lectures/lecture-04.pdf>
- [4] arXiv:0705.0337v3