

El método de Hartree-Fock

Jorge Garza

Departamento de Química
Área de Físicoquímica Teórica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

28 de febrero de 2018



Planteamiento del problema

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

con

\hat{H} : Hamiltoniano

Ψ : Función de onda

E : Energía del sistema.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

con

$$\hat{T} = \hat{T}_n + \hat{T}_e \quad (3)$$

y

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2, \quad (4)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (5)$$

En este caso se están considerando A núcleos, cada uno con masa M_{α} ,
y N electrones

Para el caso del operador de energía potencial se tienen tres contribuciones

$$\hat{V} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (6)$$

Cada uno de estos términos se escribe como

$$\hat{V}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\vec{v}_i - \vec{v}_j|}, \quad (7)$$

donde q_k y \vec{v}_k representan la carga y la posición de la partícula k , respectivamente. ϵ_0 representa la permitividad en el vacío. En nuestro caso, para los núcleos $\vec{v} = \vec{R}$ y para los electrones $\vec{v} = \vec{r}$.

De esta manera

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{(-e)(-e)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{(Z_{\alpha}e)(-e)}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{(Z_{\alpha}e)(Z_{\beta}e)}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}, \quad (8)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}. \quad (9)$$

De esta manera

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{(-e)(-e)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{(Z_{\alpha}e)(-e)}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{(Z_{\alpha}e)(Z_{\beta}e)}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}, \quad (8)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}. \quad (9)$$

Usaremos unidades atómicas tales que $e = 1$, $\hbar = 1$ y $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$, así

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}.$$

(10)

Para trabajar de un manera más compacta denotaremos a

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^A \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}, \quad (11)$$

y

$$\frac{1}{r_{ji}} = \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}. \quad (12)$$

quedando el hamiltoniano de la forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ji}} + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}. \quad (13)$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

Movimiento de los núcleos despreciable con respecto al movimiento de los electrones

$$\hat{H}_{elec}\Psi = E_{elec}\Psi, \quad (14)$$

con

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ji}}. \quad (15)$$

Dentro de esta aproximación la energía total del sistema es obtenida a partir de

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}. \quad (16)$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

Movimiento de los núcleos despreciable con respecto al movimiento de los electrones

$$\hat{H}_{elec}\Psi = E_{elec}\Psi, \quad (14)$$

con

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ji}}. \quad (15)$$

Dentro de esta aproximación la energía total del sistema es obtenida a partir de

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta>\alpha}^A \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}. \quad (16)$$

Por simplicidad, nos referiremos a la energía electrónica simplemente como E y al hamiltoniano electrónico como \hat{H} .

$$\Psi = \Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_A, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (17)$$

depende paramétricamente en las coordenadas de los núcleos y explícitamente de las posiciones de los electrones.

El electrón tiene asociado el espín, el cual marca el comportamiento magnético de la materia. En una formulación no relativista esta cantidad no aparece de manera natural. Por esa razón, se escribirá la coordenada del electrón i como

$$\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \omega_i) \quad (18)$$

con lo cual se indica que además de las coordenadas espaciales, \vec{r} , el electrón dependerá también de la coordenada de espín, ω .

Restricciones sobre la función de onda para que sea físicamente aceptable en un sistema electrónico.

- Continua y cuadráticamente integrable sobre todo el dominio de interés.
- Cumplir con las condiciones a la frontera que imponga el sistema de estudio.
- Ser antisimétrica ante el intercambio de coordenadas.

Principio variacional

Para un sistema de varios electrones es imposible encontrar una solución exacta a la ecuación de Schrödinger y por esa razón es necesario recurrir a aproximaciones.

- Modelar el hamiltoniano del sistema de interés: Modelo de Hückel, uso de potenciales efectivos.
- Modelar la función de onda y recurrir al principio variacional, el cual se enuncia como

$$E[\Psi_0] \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (19)$$

obteniendo la igualdad solamente cuando el valor esperado es evaluado con la función de onda del estado basal, $\Psi = \Psi_0$.

Principio variacional

Para un sistema de varios electrones es imposible encontrar una solución exacta a la ecuación de Schrödinger y por esa razón es necesario recurrir a aproximaciones.

- Modelar el hamiltoniano del sistema de interés: Modelo de Hückel, uso de potenciales efectivos.
- Modelar la función de onda y recurrir al principio variacional, el cual se enuncia como

$$E[\Psi_0] \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (19)$$

obtenido la igualdad solamente cuando el valor esperado es evaluado con la función de onda del estado basal, $\Psi = \Psi_0$.

Aproximación de Hartree-Fock

La función de onda en la aproximación de Hartree-Fock, Ψ_{HF} , es escrita como

$$\Psi^{HF}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (20)$$

Se le conoce como determinante de Slater.

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(\omega), \quad (21)$$

$\phi(\vec{r})$, contiene la información de la parte espacial. $\sigma(\omega)$, contiene la información del espín, siendo $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$, las cuales cumplen con

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1, \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0, \end{aligned} \quad (22)$$

Aproximación de Hartree-Fock

Ya que se tiene una forma explícita de la función de onda entonces es posible obtener una estimación de la energía del sistema al evaluar el valor esperado del hamiltoniano electrónico,

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle. \quad (23)$$

Se obtiene que

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (24)$$

Contribuciones a la energía de Hartree-Fock

$$h_{ii} = \int d\vec{x} \chi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \chi_i(\vec{x}), \quad (25)$$

$$J_{ij} = \int \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2) \quad (26)$$

$$K_{ij} = \int \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_2) \quad (27)$$

Aproximación de Hartree-Fock

Otro resultado importante que se obtiene por la manera de representar a la función de onda es la forma que adquiere la densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}). \quad (28)$$

Si se define a la densidad electrónica por electrón como

$$\rho_i(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}). \quad (29)$$

entonces

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}). \quad (30)$$

Aproximación de Hartree-Fock

La expresión 29 permite escribir de otra forma la ecuación 26 ya que para esta ecuación

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2) \\ &= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) \times \\ &\quad \int d\omega_1 \sigma_i^*(\omega_1) \sigma_i(\omega_1) \int d\omega_2 \sigma_j^*(\omega_2) \sigma_j(\omega_2) \\ &= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho_i(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho_j(\vec{r}_2), \end{aligned} \tag{31}$$

o también

$$J_{ij} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho_i(\vec{r}_1) \rho_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} \tag{32}$$

Esta expresión es la que motivó a designar a J_{ij} como una integral coulombica. Ya que representa la interacción electrostática entre dos distribuciones de cargas.

Aproximación de Hartree-Fock

Para encontrar los orbitales de espín óptimos (aquellos que minimizan la energía) se recurre al cálculo variacional. Así, minimizando la E_{HF} con respecto a los orbitales de espín imponiendo la restricción de ortonormalidad sobre éstos, se debe de resolver

$$\delta \left\{ E_{HF} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right\} = 0 \quad (33)$$

Aproximación de Hartree-Fock

Al efectuar la variación e igualando la variación a primer orden a cero, se encuentra que los orbitales de espín deben de satisfacer la ecuación

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a \quad (34)$$

con

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v(\vec{r}_1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (35)$$

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{r_{12}} \right] \chi_a(1) \quad (36)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} \right] \chi_b(1) \quad (37)$$



Aproximación de Hartree-Fock

Al efectuar la variación e igualando la variación a primer orden a cero, se encuentra que los orbitales de espín deben de satisfacer la ecuación

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a \quad (34)$$

con

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v(\vec{r}_1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (35)$$

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{r_{12}} \right] \chi_a(1) \quad (36)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} \right] \chi_b(1) \quad (37)$$



Aproximación de Hartree-Fock

Al efectuar la variación e igualando la variación a primer orden a cero, se encuentra que los orbitales de espín deben de satisfacer la ecuación

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a \quad (34)$$

con

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v(\vec{r}_1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (35)$$

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{r_{12}} \right] \chi_a(1) \quad (36)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} \right] \chi_b(1) \quad (37)$$



Solución de

$$\hat{f}\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (38)$$

Se propone

$$\psi_i(\vec{r}_1) = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu}^{(i)}\phi_{\mu}(\vec{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (39)$$

$\{\phi_{\mu}\}$ - Conjunto finito de funciones base.

Sustituyendo la ecuación 39 en 38

$$\begin{aligned} f(1) \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \phi_{\nu}(1) &= \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \\ \sum_{\nu} c_{\nu i} f(1) \phi_{\nu}(1) &= \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu}(1) \end{aligned} \quad (40)$$

Aplicando por la izquierda $\int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1)$

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (41)$$

Nuestro conjunto $\{\phi_\mu\}$ no es ortogonal

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{S} \text{ matriz de traslape}$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{F} \text{ matriz de Fock}$$

\mathbb{F} representación matricial de la matriz de Fock en la base $\{\phi_\mu\}$.

$$\mathbb{F}\vec{c}_i = \varepsilon_i \mathbb{S}\vec{c}_i \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (42)$$

Nuestro conjunto $\{\phi_\mu\}$ no es ortogonal

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{S} \text{ matriz de traslape}$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{F} \text{ matriz de Fock}$$

\mathbb{F} representación matricial de la matriz de Fock en la base $\{\phi_\mu\}$.

$$\mathbb{F}\vec{c}_i = \varepsilon_i \mathbb{S}\vec{c}_i \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (42)$$

Matriz de Fock y la matriz de densidad

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\sigma,\lambda} 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* \left[(\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \sigma\nu) \right]$$
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\sigma,\lambda} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \sigma\nu) \right] \quad (43)$$

Hay dos puntos importantes para la construcción de la matriz de Fock

- La cantidad de integrales $(\mu\nu | \sigma\lambda)$ que se necesitan

$$(\mu\nu | \sigma\lambda) = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)\phi_\sigma^*(2)\phi_\lambda(2)}{r_{12}} \quad (44)$$

necesitamos k^4

- Es necesaria la matriz de densidad $P_{\mu\nu}$ *@?!!

El procedimiento SCF

- Especificar $\{\vec{R}_A\}, \{Z_A\}, N$ y $\{\phi_\mu\}$.
- Calcular \mathbb{S} , \mathbb{H}^{core} y $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.
- Diagonalizar \mathbb{S} y obtener \mathbb{X} .
- Obtener una \mathbb{P} de inicio.
- Calcular \mathbb{F} .
- Calcular $\mathbb{F}' = \mathbb{X}^+ \mathbb{F} \mathbb{X}$.
- Diagonalizar $\mathbb{F}' \rightarrow \mathbb{C}'$ y \mathbb{E} .
- Calcular $\mathbb{C} = \mathbb{X} \mathbb{C}'$.
- Obtener una nueva \mathbb{P} a partir de \mathbb{C} .