

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1o semestre de 2021 Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: <https://zoom.us/j/198853668>

Senha: 449916

Estrutura Eletrônica de Moléculas

O Método de Hartree-Fock

Referências:

- * C. C. J. Roothaan, Rev. Modern Physics, **23**, 69-89 (1951).
- Veja http://www.quantum-chemistry-history.com/Root_Dat/RevModPhys/RevModPh_ALL.htm .
- Para uma descrição histórica, veja: My Life as a Physicist : Memories and Perspectives. J. Molec. Spectr. (Theochem) **234**,1-12 (1991).
- * J. D. M.Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, “Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos”
- * Ira N. Levine, “Quantum Chemistry”
- * A. Szabó and N. S. Ostlund, “Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory”

O Método de Hartree-Fock

Método auto consistente variacional

Função deve ser antissimétrica

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \varphi_1(3) & \dots \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \varphi_2(3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \varphi_N(3) & \dots \end{vmatrix} \quad (1)$$

sistema de N elétrons

φ_i é uma função de 1-partícula = orbital,
ou melhor, spin-orbital

$\psi = \psi(1, 2, \dots, N)$ é uma função de N-partículas

N partículas $\longrightarrow$ produto de funções
de 1-partícula

$$H = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

operador de 1-partícula

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$$

energia cinética
dos elétrons

interação
elétron-núcleo

repulsão
elétron-elétron

O termo de repulsão nuclear é aditivo.

Assumindo $\{\varphi_i\}$ ortonormal $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$
 então ψ está normalizada.

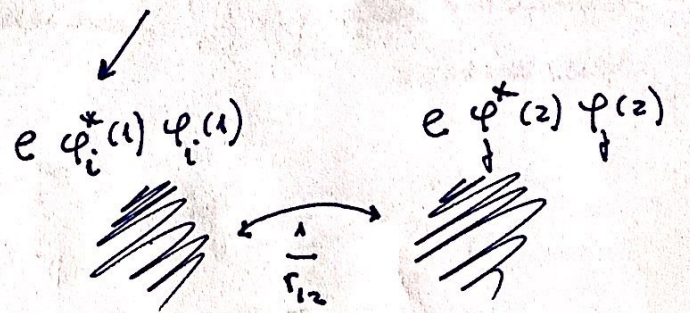
$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

usando (1) e (2) vem

$$E = \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{ij}} | \varphi_i \varphi_i \rangle \right]$$

onde

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$



interação coulombiana

e

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

interação de exchange
 consequência da antissimetria de ψ .

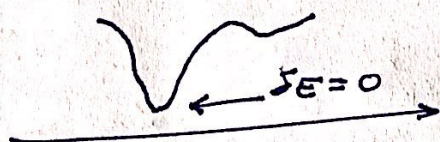
A energia é dada por

$$E = \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right]$$

Método Variacional: Variar $\{\varphi_i\}$ para obter o mínimo de E :

$$\varphi_i \rightarrow \varphi_i + \delta \varphi_i \Rightarrow E = \bar{E} + \delta E$$

e fazemos $\delta E = 0$



No processo variacional $\{\varphi_i\}$ deve permanecer ortogonal,

ou seja

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\text{ou } \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} = 0$$

Variação com vínculos $\Rightarrow$

Método dos multiplicadores de Lagrange!

Vamos considerar

$$\bar{\mathcal{E}} = E - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}]$$

Então

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{O}} + \delta \bar{\mathcal{O}} &= \sum_i \langle \varphi_i + \delta \varphi_i | h | \varphi_i + \delta \varphi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle (\varphi_i + \delta \varphi_i) (\varphi_j + \delta \varphi_j) | \frac{1}{r_{12}} | (\varphi_i + \delta \varphi_i) (\varphi_j + \delta \varphi_j) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle (\varphi_i + \delta \varphi_i) (\varphi_j + \delta \varphi_j) | \frac{1}{r_{12}} | (\varphi_j + \delta \varphi_j) (\varphi_i + \delta \varphi_i) \rangle \right] \\ &\quad - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \varphi_i + \delta \varphi_i | \varphi_j + \delta \varphi_j \rangle - \delta_{ij}] \end{aligned}$$

$e = k = m = 1$
Simplificando.

Note que cada termo em $\langle h \rangle$ nos dá 4 parcelas

- 1) $\langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle$ que cancela com o mesmo termo em $\bar{\mathcal{O}}$
- 2) $\langle \delta \varphi_i | h | \varphi_i \rangle$ que manteremos
- 3) $\langle \varphi_i | h | \delta \varphi_i \rangle$ que é o complexo conjugado de (2) acima
- 4) $\langle \delta \varphi_i | h | \delta \varphi_i \rangle$ que é variação de 2ª ordem e, portanto, desprezamos

Com análise semelhante para os outros termos obtemos

$$\delta \bar{E} = \sum_i \langle \delta \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \left[\underbrace{\langle \delta \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle}_{\text{Coulomb}} - \langle \delta \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \\ - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}] \\ + \text{complexo conjugado}$$

Considere o termo selecionado — a Coulomb

$$\langle \delta \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle = \int \delta \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\sigma_1 d\sigma_2$$

Se definirmos o operador $\bar{J}$

$$\bar{J}_j(1) \varphi_i(1) = \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) d\sigma_2 \right] \varphi_i(1)$$

podemos escrever o termo de Coulomb como

$$\langle \delta \varphi_i | \bar{J}_j | \varphi_i \rangle : \bar{J}_j \text{ operador de Coulomb}$$

Podemos igualmente definir um ^{operador} termo de exchange K

$$K_j(1) \varphi_i(1) = \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\sigma_2 \right] \varphi_j(1)$$

que é não local, para obter

$$\langle \delta \varphi_i | K_j | \varphi_i \rangle \Rightarrow$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\delta \bar{O} &= \sum_i \langle \delta \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \delta \varphi_i | (\bar{J}_j - \kappa_j) | \varphi_i \rangle \\ &\quad - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle + \text{conj. conjugado} \\ &= \sum_i \langle \delta \varphi_i | \left[h + \sum_j (\bar{J}_j - \kappa_j) \right] | \varphi_i \rangle \\ &\quad - \langle \delta \varphi_i | \sum_j \lambda_{ij} | \varphi_j \rangle + \text{conj. conj.}\end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Note 1) eq. do complexo conjugado e' a mesma se $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$

2) e' possivel definir

$$F = h + \sum_j (\bar{J}_j - \kappa_j)$$

Portanto

$$\delta \bar{O} = 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{F \varphi_i = \sum_j \lambda_{ij} \varphi_j}$$

Como λ_{ij} forma uma matriz hermiteana
entao pode ser diagonalizada por uma transformacao
unitaria $U \rightarrow$ com elementos ϵ_i

$$\Rightarrow \boxed{F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i}$$

Eq. de Hartree-Fock

$\hat{F}$ é o operador de Hartree-Fock

$$\hat{F} = h + \sum_j (\bar{J}_j - K_j)$$

OK! depende de $\{\varphi_i\}$ depende de $\{\varphi_i\}$

$\Rightarrow \hat{F}$ depende de $\{\varphi_i\}$

$$\boxed{\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i}$$

deve ser resolvida
de forma iterativa

$\{\varphi_i\} \rightarrow \hat{F} \rightarrow \{\varphi_i'\}$ até convergência!

Na convergência temos um campo autoconsistente.

Note que

$$\epsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle \quad \text{usando } \hat{F} \text{ obtemos}$$

$$\epsilon_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_j \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right]$$

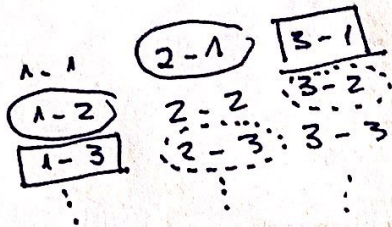
e, portanto

$$\sum_i \epsilon_i \neq E = \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\right]$$

↗

Portanto,

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right]$$



interação elétron-elétron deve ser descontada pois parte está incluída em $\sum_i \epsilon_i$

O significado de ϵ_i

Considere um sistema A de N elétrons cuja solução HF seja $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N\}$

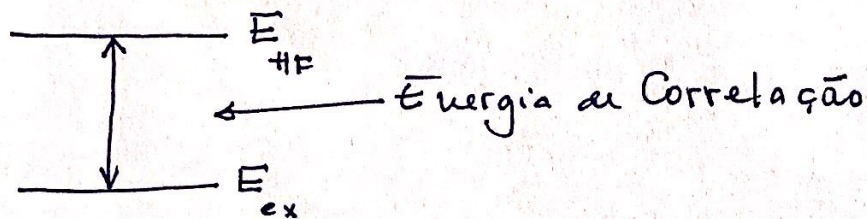
Considere agora o sistema A^+ com $N-1$ elétrons e a mesma (é realista isso?!) que temos a mesma solução $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots\}$. Ou seja os orbitais não relaxam, então nessa condição

$$I_k = E_{n-1}(k) - E_n$$

↑ $n-1$ elétrons, onde o " k " foi removido e todos os outros permaneceram sem relaxar

$$\boxed{I_k = -\epsilon_k} \quad \text{Teorema de Koopmans!}$$

Hartree-Fock e solução aproximada



$$E_{corr} = E_{ex}^{NR} - E_{HF}$$

Per-Olov Löwdin

Assim definida E_{corr} é negativa!
 $E_{corr} < 0$

Exemplo Numérico : H_2O $10e^-$

$$1a_1^2, 2a_1^2, 1b_2^2, 3a_1^2, 1b_1^2$$

$$\epsilon(1a_1) = -20.55 h$$

$$\epsilon(1b_1) = -0.501 h$$

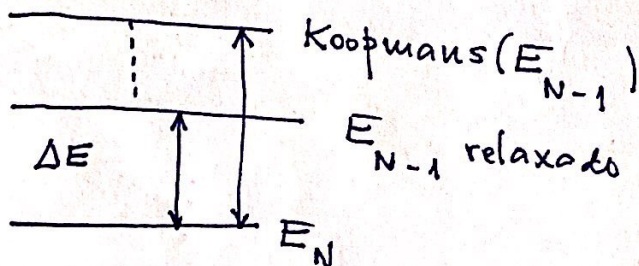
$$E_N = -76.010955 h$$

$$E_{N-1}(1b_1) = -75.608325 h$$

$$I_{exp} = 12.6 eV$$

$$Koopmans = 0.501 = 13.63 eV$$

$$\Delta E = 0.403 h = 10.96 eV$$



$$\Delta E < Koopmans$$

Capítulo 8: O Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock é um dos mais importantes em física molecular e serve como base para métodos mais sofisticados. Ele busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, molécula ou sólido considerando apenas um determinante de Slater.

O método original foi desenvolvido por Douglas Rayner Hartree, físico e matemático inglês, que com a ajuda de seu pai, realizou os cálculos para todos os átomos do Hidrogênio até o Argônio ($Z = 18$), por volta de 1927 (lembrando que nessa época não existia nem mesmo calculadora eletrônica!).

Em 1930, o método foi aperfeiçoado por Vladimir Aleksandrovich Fock, um físico soviético, dando origem ao método que conhecemos hoje e que agora passamos a descrever.

8.1 O método de Hartree-Fock para camadas fechadas

Vamos inicialmente considerar duas partículas em uma camada fechada. O determinante de Slater nesse caso é expresso por (2.41), ou seja

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \quad (8.1)$$

O hamiltoniano é dado por (2.1)

$$H = h(1) + h(2) + V \quad (8.2)$$

com $h(i)$ o operador de uma partícula associado com o elétron i e, em unidades atômicas, é dado por

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (8.3)$$

onde $\sum_A$ corre sobre as coordenadas nucleares. Já o operador V é um operador de duas partículas dado por

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (8.4)$$

ou simplesmente $V = \frac{e^2}{r_{12}}$ para o caso de duas partículas.

Assumindo que o conjunto de funções de onda $\{\varphi_i\}$ é ortonormal obtemos que

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (8.5)$$

donde

$$\begin{aligned} \Rightarrow E = & \langle \varphi_1(1) | h(1) | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_1(2) | h(2) | \varphi_1(2) \rangle + \\ & + \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle - \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_1(2) \varphi_2(1) \rangle \end{aligned} \quad (8.6)$$

Para o caso geral de n elétrons, temos

$$E = \sum_i \langle \varphi_i | h(i) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (8.7)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle &= \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dV_1 dV_2 \\ &= \int \underbrace{\varphi_i^*(1) \varphi_i(1)}_{|\varphi_i(1)|^2} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\varphi_j^*(2) \varphi_j(2)}_{|\varphi_j(2)|^2} dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (8.8)$$

que corresponde a interação coulombiana e

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dV_1 dV_2 \quad (8.9)$$

que como vimos no capítulo 3, não tem um correspondente clássico e é chamado de *termo de troca* ou *termo de exchange*.

Obtemos assim a expressão para a energia dada por (8.7) mas ela não é prática pois não conhecemos $\{\varphi_i\}$. Aqui entra o *método de Hartree-Fock* propriamente dito: vamos obter $\{\varphi_i\}$ *variacionalmente*.

O determinante Ψ é dado por $\{\varphi_i\}$ que por sua vez determina a energia. Vamos obter $\{\varphi_i\}$ de forma a otimizar Ψ , ou seja, vamos fazer E ser a menor possível.

A seguir, faremos variações infinitesimais

$$\varphi_i \rightarrow \varphi_i + \delta\varphi_i \quad (8.10)$$

o que provocará mudanças na energia

$$E \rightarrow \delta E \quad (8.11)$$

e impomos que $\delta E = 0$ no processo.

Mas note que a expressão para a energia foi obtida assumindo *ortonormalidade*. Durante as variações em φ_i essa ortonormalidade não pode ser perdida; portanto necessitamos que

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} = 0 \quad (8.12)$$

Vamos minimizar usando o método dos *multiplicadores de Lagrange* com esse vínculo

$$\begin{aligned} \xi &= E - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \underbrace{\left[\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right]}_{\text{condição de vínculo}} \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | h(i) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left[\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right] \end{aligned} \quad (8.13)$$

Então

$$\begin{aligned} \xi + \delta\xi &= \sum_i \langle \varphi_i + \delta\varphi_i | h | \varphi_i + \delta\varphi_i \rangle + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\left\langle (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. - \left\langle (\varphi_i + \delta\varphi_i)(\varphi_j + \delta\varphi_j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (\varphi_j + \delta\varphi_j)(\varphi_i + \delta\varphi_i) \right\rangle \right] \\ &\quad - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left[\langle (\varphi_i + \delta\varphi_i) | (\varphi_j + \delta\varphi_j) \rangle - \delta_{ij} \right] \end{aligned} \quad (8.14)$$

Note agora que cada termo

$$\langle \varphi_i + \delta\varphi_i | h | \varphi_i + \delta\varphi_i \rangle \quad (8.15)$$

nos dá 4 parcelas, que são

- a) $\langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle$, que cancela com o mesmo termo em ξ ;
- b) $\langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle$, que mantemos;
- c) $\langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle$, que é o complexo conjugado do termo acima;
- d) $\langle \delta\varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle$, que é variação de 2ª ordem e, portanto, iremos desprezar.

Portanto, para $\delta\xi$ temos que esse termo nos dará

$$\langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle \quad (8.16)$$

Uma análise semelhante para os outros termos nos leva à:

$$\begin{aligned} \delta\xi = & \sum_i \langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \left[\langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}] \\ & + \sum_i \langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \delta\varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \delta\varphi_i \varphi_j \rangle \right] - \sum_{i,j} \lambda_{ji}^* [\langle \varphi_j | \delta\varphi_i \rangle - \delta_{ij}] \end{aligned}$$

Considere o termo de Coulomb

$$\langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle = \int \delta\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dV_1 dV_2 \quad (8.17)$$

podemos definir o *operador de Coulomb J* tal que

$$J_j(1) \varphi_i(1) = \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) dV_1 \right] \varphi_i(1) \quad (8.18)$$

e com isso o termo de Coulomb será

$$\langle \delta\varphi_i | J_j | \varphi_i \rangle \quad (8.19)$$

Considere, igualmente, o termo de troca

$$\langle \delta\varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle = \int \delta\varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) dV_1 dV_2 \quad (8.20)$$

podemos definir o *operador de troca K*

$$K_j(1) \varphi_i(1) = \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) dV_2 \right] \varphi_j(1) \quad (8.21)$$

tal que o termo de troca será

$$\langle \delta\varphi_i | K_j | \varphi_i \rangle \quad (8.22)$$

Portanto

$$\begin{aligned} \delta\xi = & \sum_i \langle \delta\varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \delta\varphi_i | J_j - K_j | \varphi_i \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle \\ & + \sum_i \langle \varphi_i | h | \delta\varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \varphi_i | J_j - K_j | \delta\varphi_i \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ji}^* \langle \varphi_j | \delta\varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (8.23)$$

ou

$$\begin{aligned} \delta\xi = \sum_i \left\{ \left\langle \delta\varphi_i \left| \left[\left(h + \sum_j J_j - K_j \right) \right] \varphi_i \right\rangle - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \langle \varphi_j | \right\rangle \right\} \\ + \sum_i \left\{ \left\langle \delta\varphi_i \right| \left[\left(h + \sum_j J_j - K_j \right) \right] \varphi_i \right\rangle - \sum_i \sum_j \lambda_{ji}^* \langle \varphi_j | \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (8.24)$$

Note que as duas linhas da equação (8.24) são equivalentes se $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$ (uma é o complexo conjugado da outra).

Como as $\delta\varphi_i$ podem ser tomadas como independentes, temos que $\delta\xi = 0$ se

$$F\varphi_i = \sum_j \lambda_{ij}\varphi_j \quad (8.25)$$

onde

$$F = h + \sum_j J_j - K_j \quad (8.26)$$

é o *operador de Fock*.

A equação (8.25) é conhecida como *equação de Hartree-Fock*, mas ela não é conveniente nessa forma.

Veja que, como $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$, então λ pode ser arrumado em uma *matriz hermitiana*. Essa matriz pode ser *diagonalizada* por uma *transformação unitária* (que não altera o determinante de Slater). Com isso obtemos

$$\boxed{F\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i} \quad (8.27)$$

que é a *equação canônica de Hartree-Fock*.

O operador F é dado por J e K que dependem de φ_i , então F depende de φ_i . Dessa maneira, a solução para a equação (8.27) pode ser obtida de maneira *iterativa*: começamos com uma função φ_i , obtemos um F , resolvemos a equação que nos dá um novo φ_i e assim sucessivamente de modo que na *convergência* tem-se um *campo auto-consistente* (ou seja, a função φ_i de entrada é a mesma função φ_i de saída).

8.2 Interpretação de ε_i e o Teorema de Koopmans

A equação de Hartree-Fock nos permite interpretar a energia ε_i da partícula como a *energia de ionização*.

De (8.27), onde o conjunto $\{\varphi_i\}$ é ortonormal, é possível obter

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle \quad (8.28)$$

e como o operador F é definido por (8.26) vem que

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | h + \sum_j J_j - K_j | \varphi_i \rangle \quad (8.29)$$

o que nos dá

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_j \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (8.30)$$

Comparando essa expressão com a equação para energia dada em (8.7), notamos que

$$E \neq \sum_i \varepsilon_i \quad (8.31)$$

e que, na realidade,

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] \quad (8.32)$$

A interpretação é clara pois ε_i inclui a interação com os outros $n-1$ elétrons, porém ela conta, por exemplo, a interação 1-2 (elétron 1 com elétron 2) e a interação 2-1 (elétron 2 com elétron 1), que na verdade são a mesma interação! Logo, a energia total deve subtrair interações contadas duas vezes, que é o papel do segundo termo em (8.32).

O *teorema de Koopmans* nos dá uma interpretação para o significado físico de ε_i . Considere um sistema com *camada fechada* e que possua n elétrons. Nesse caso a energia E_n pode ser expressa por (8.7).

Considere agora o mesmo sistema, mas com o elétron φ_k removido, ou seja, um sistema com $n-1$ elétrons. Dessa vez

$$\begin{aligned} E_{n-1} &= \sum_{i \neq k} \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq k)} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] = \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right] - \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \\ &- \frac{1}{2} \sum_i \left[\langle \varphi_i \varphi_k | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_k \rangle - \langle \varphi_i \varphi_k | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_i \rangle \right] - \frac{1}{2} \sum_j \left[\langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_j \rangle - \langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_k \rangle \right] \end{aligned} \quad (8.33)$$

As duas primeiras parcelas correspondem a E_n . Definindo a *energia de ionização* para remover o elétron φ_k como

$$I_k = E_{n-1}(k) - E_n \quad (8.34)$$

vemos que

$$I_k = - \left\{ \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \left(\sum_i \left[\langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_i \rangle - \langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_k \rangle \right] + \sum_j \left[\langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_j \rangle - \langle \varphi_k \varphi_j | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j \varphi_k \rangle \right] \right) \right\} \quad (8.35)$$

onde reorganizamos os índices na primeira soma.

Agora, como j é um índice que corre da mesma maneira que i , a segunda soma é igual à primeira soma e

$$I_k = - \left\{ \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \left[\langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k \varphi_i \rangle - \langle \varphi_k \varphi_i | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i \varphi_k \rangle \right] \right\} \quad (8.36)$$

sendo que o termo entre colchetes pode ser facilmente identificado como ε_k . Assim

$$I_k = -\varepsilon_k \quad (8.37)$$

Note que isso é uma aproximação pois

1. O método de Hartree-Fock não é exato: falta a *energia de correlação*

$$E_{corr} = E_{exp} - E_{HF} \quad (8.38)$$

2. A relação (8.37) pressupõe que os orbitais $\{\varphi_i\}_n$ do sistema de n elétrons são os mesmos orbitais $\{\varphi_i\}_{n-1}$ do sistema de $n-1$ elétrons. Note porém que isso não é verdade: quando um elétron é removido, o campo alto consistente é alterado, uma vez que os elétrons se reorganizam. Em outras palavras, estamos dizendo que o Teorema de Koopmans não considera a *energia de relaxação*. Um exemplo dessa diferença é mostrado abaixo, usando-se o átomo de Neônio.

	TK(eV)	Exp(eV)
$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	-23,1	-21,6
$\uparrow\downarrow$	-52,5	-48,4
$\uparrow\downarrow$	-891,7	-870,2

Tabela 8.1: A energia de cada orbital ocupado do átomo de neônio segundo o Teorema de Koopmans e medida experimentalmente.

Incluir a energia de relaxação é simples: fazemos dois cálculos, um com o sistema e outro com o sistema ionizado. A diferença é a energia de relaxação. Como Hartree-Fock é um método variacional, a inclusão dessa energia faz a energia total diminuir.

A inclusão da correlação faz o oposto: para um menor número de elétrons, a correlação é menor, então acrescentá-la tende a aumentar a diferença entre os dois sistemas.

8.3 Exercícios

1. Mostre que o determinante de Slater Ψ é invariante por uma transformação unitária dos orbitais que φ_i que o compõe.
2. Mostre que a soma dos operadores de Coulomb e de Troca também são invariantes por uma transformação unitária, embora cada operador isoladamente não o seja. Isto é: $\sum J_j$ e $\sum K_j$ são invariantes, mas J_j e K_j não são. Isso significa que o operador de Fock é um invariante.
3. Mostre que a soma das energias dos orbitais de Hartree-Fock não é igual à energia total do sistema $\left(E \neq \sum_i \varepsilon_i \right)$. Qual a possível explicação para esse fato?
4. As energias dos orbitais moleculares da molécula de água obtidas pelo método de Hartree-Fock são, em ordem crescente de energia (do caroço à valência): -20,56; 1,36; -0,73; -0,58 e -0,51 (em *hartrees*).
 - a) Estime o valor da energia total e justifique seu procedimento.
 - b) Qual o valor do primeiro potencial de ionização? Como você espera que seja a comparação com o resultado experimental (ou seja, discuta brevemente os possíveis erros de sua aproximação)?