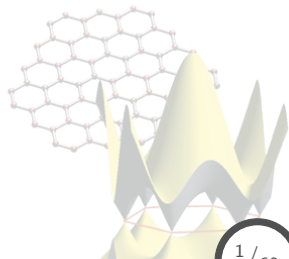


2. Método de Hartree-Fock



Contenido: Tema 02

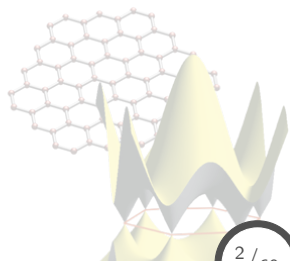
2. Método de Hartree-Fock

2.1 La aproximación de Hartree

2.2 El método de Hartree–Fock

2.3 Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

2.4 Método de Hartree–Fock–Roothaan



Contenido: Tema 02

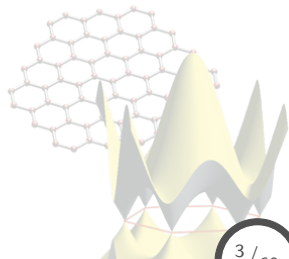
2. Método de Hartree-Fock

2.1 La aproximación de Hartree

2.2 El método de Hartree–Fock

2.3 Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

2.4 Método de Hartree–Fock–Roothaan



La aproximación de Hartree

Fundamentos

El problema se centra en encontrar una solución **aproximada** a la ecuación de Schrödinger electrónica,

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e,$$

$$\text{siendo: } \hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j),$$

en donde la solución aproximada $\psi_e \approx \Phi$ se puede obtener aplicando el **método variacional**,

$$\frac{\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad \text{ó} \quad \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \lambda [\langle \Phi | \Phi \rangle - 1],$$

tal que el valor esperado sea el **menor posible**, es decir, se busca para el estimado de la energía su valor mas bajo: el **estado base**.

La aproximación de Hartree

Bases

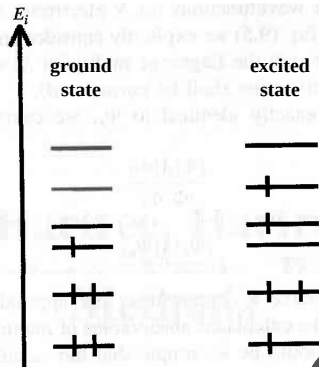
Para obtener el **estado base**, se debe hacer un compromiso en **dos** requerimientos para la solución de la ecuación de Schrödinger:

1. La función aprox. Φ deberá ser lo **más exacta posible**, tal que los observables de interés calc. sean lo suficientemente **precisos**.
2. La función Φ debe ser lo **suficientemente simple**, de tal manera que los cálculos **no sean prohibitivos**.

Para esto, se aplica la **aprox. de Hartree**, la cual se basa en el esquema de llenado de los niveles de energía:

En el **estado base**, los N electrones ocuparán los N orbitales más bajos en energía,

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ = \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{x}_N).\end{aligned}$$



La aproximación de Hartree

Bases y aplicación

Una vez expresada la función aproximada Φ , ahora toca aplicar el método variacional,

$$F = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}],$$

exigiendo: $\frac{\partial F}{\partial x_{ij}} = 0 \quad \forall \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij},$

lo cual se puede expresar de manera análoga como,

$$\delta F = 0 \quad \text{cuando} \quad \phi_k(\mathbf{x}_k) \rightarrow \phi_k(\mathbf{x}_k) + \delta \phi_k(\mathbf{x}_k).^1$$

Por tanto, el procedimiento de solución sería el siguiente:

- **Introducir** la función propuesta Φ en la ecuación de F .
- **Analizar** la variación de F (δF) en función de la **variación** de los orbitales, $\phi \rightarrow \phi + \delta \phi$.
- **Aplicar** la condición de extremal, $\delta F = 0$, y de ahí **obtener** los $\{\phi_k\}$ que la cumplen.

¹En donde $\delta \phi_k$ es muy pequeño.

La aproximación de Hartree

Limitantes de la aproximación

Dos propiedades fundamentales de los electrones que deben estar presentes en el modelo son:

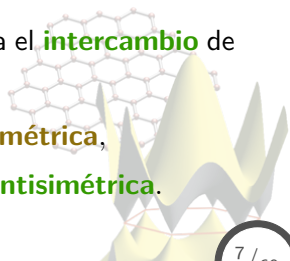
- Son partículas **indistinguibles**.
- Su función de onda es de naturaleza **antisimétrica**.

Por tanto, para la función Φ en la aprox. de Hartree se debe cumplir,

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}, \dots, \mathbf{x}_{j-1}, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{j+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \\ = \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{i+1}, \dots, \mathbf{x}_{j-1}, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{j+1}, \dots, \mathbf{x}_N), \\ = -\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}, \dots, \mathbf{x}_{j-1}, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{j+1}, \dots, \mathbf{x}_N),\end{aligned}$$

en donde el operador de permutación $\hat{P}_{ij}$ representa el **intercambio** de dos partículas, siendo su eigenvalor,

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\chi_{sym} &= \chi_{sym}, \quad \text{donde } \chi_{sym} = \text{función } \mathbf{simétrica}, \\ \hat{P}_{ij}\chi_{ant} &= -\chi_{ant}, \quad \text{donde } \chi_{ant} = \text{función } \mathbf{antisimétrica}.\end{aligned}$$



La aproximación de Hartree

Limitantes de la aproximación

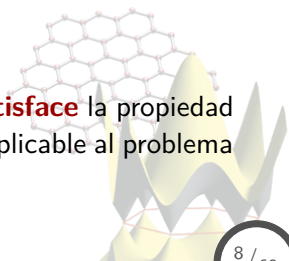
Analizando para la función propuesta en la aproximación de Hartree cuando se **intercambian** dos partículas,

$$\begin{aligned}\Phi &= \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\phi_{i-1}(\mathbf{x}_{i-1})\phi_i(\mathbf{x}_i)\phi_{i+1}(\mathbf{x}_{i+1})\times\cdots \\ &\quad \cdots\times\phi_{j-1}\mathbf{x}_{j-1}\phi_j(\mathbf{x}_j)\phi_{j+1}(\mathbf{x}_{j+1})\cdots\phi_N(\mathbf{x}_N), \\ \Rightarrow \hat{P}_{ij}\Phi &= \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\cdots\phi_{i-1}(\mathbf{x}_{i-1})\phi_i(\mathbf{x}_j)\phi_{i+1}(\mathbf{x}_{i+1})\times\cdots \\ &\quad \cdots\times\phi_{j-1}\mathbf{x}_{j-1}\phi_j(\mathbf{x}_i)\phi_{j+1}(\mathbf{x}_{j+1})\cdots\phi_N(\mathbf{x}_N),\end{aligned}$$

Se observa que:

$$\hat{P}_{ij}\Phi \neq -\Phi !!,$$

lo que indica que la aproximación de Hartree **no satisface** la propiedad de **antisimetría** de los electrones, por tanto no es aplicable al problema de interés.



Contenido: Tema 02

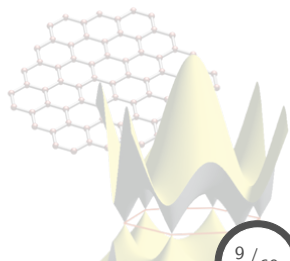
2. Método de Hartree-Fock

2.1 La aproximación de Hartree

2.2 El método de Hartree–Fock

2.3 Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

2.4 Método de Hartree–Fock–Roothaan



El método de Hartree–Fock

Planteamiento

Para poder satisfacer las **condiciones de antisimetría**, se procede a modificar la función de onda originalmente propuesta por Hartree,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{x}_N).$$

Con el fin de identificar la modificación ideal, se analiza primero un ejemplo sencillo de función tipo Hartree,

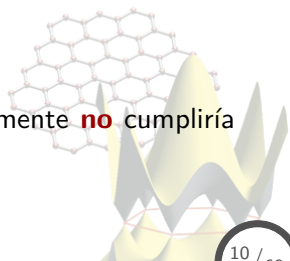
$$f_1(x)f_2(y),$$

la cual bajo el **intercambio** de x y y queda como,

$$f_1(y)f_2(x),$$

por tanto al exigirle que fuera antisimétrica, claramente **no** cumpliría con el principio:

$$f_1(x)f_2(y) \neq -f_1(y)f_2(x).$$



El método de Hartree–Fock

Modificación de la propuesta de Hartree

Para poder obtener tal comportamiento antisimétrico, se considera la siguiente construcción,

$$f_1(x)f_2(y) - f_1(y)f_2(x),$$

la cual **si es antisimétrica** ante el intercambio,

$$x \rightarrow y \Rightarrow f_1(x)f_2(y) - f_1(y)f_2(x) = -[f_1(y)f_2(x) - f_1(x)f_2(y)].^2$$

Analizando el caso para tres funciones,

$$f_1(x)f_2(y)f_3(z),$$

se puede obtener la antisimetría de la función respecto al intercambio $x \rightarrow y$ con,

$$f_1(x)f_2(y)f_3(z) - f_1(y)f_2(x)f_3(z),$$

sin embargo, **no es antisimétrica** respecto al intercambio $x \rightarrow z$.

²Además, guarda mucha semejanza con la función original ($f_1(x)f_2(y)$).

El método de Hartree–Fock

Modificación de la propuesta de Hartree

Para que la función anterior sea **antisimétrica** respecto al intercambio $x \rightarrow z$ se propone lo siguiente:

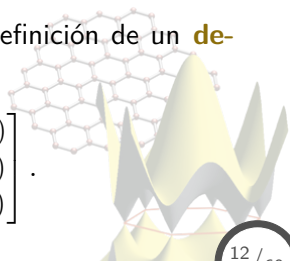
$$f_1(x)f_2(y)f_3(z) - f_1(y)f_2(x)f_3(z) - f_1(z)f_2(y)f_3(x) + f_1(y)f_2(z)f_3(x),$$

sin embargo, aún no es antisimétrica al intercambio $y \rightarrow z$, lo cual se logra, finalmente, mediante:

$$F(x, y, z) = f_1(x)f_2(y)f_3(z) - f_1(y)f_2(x)f_3(z) - f_1(z)f_2(y)f_3(x) + \dots \\ \dots + f_1(y)f_2(z)f_3(x) - f_1(x)f_2(z)f_3(y) + f_1(z)f_2(x)f_3(y).$$

Se observa que la función anterior representa la definición de un **determinante**,

$$F(x, y, z) = \begin{vmatrix} f_1(x) & f_2(x) & f_3(x) \\ f_1(y) & f_2(y) & f_3(y) \\ f_1(z) & f_2(z) & f_3(z) \end{vmatrix}.$$



El método de Hartree–Fock

Aproximación de Hartree–Fock

Por tanto, regresando a la propuesta de Hartree, es posible redefinir la función para que posea las propiedades de antisimetría de los electrones:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix},^3$$

$\equiv |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N| \leftarrow$ notación compacta.

Ya con Φ , se puede retomar la expresión del funcional F ,

$$F = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}],$$

siendo: $\delta F = 0 \quad \forall \quad \phi_k(\mathbf{x}) \rightarrow \phi_k(\mathbf{x}) + \delta\phi_k(\mathbf{x}),$

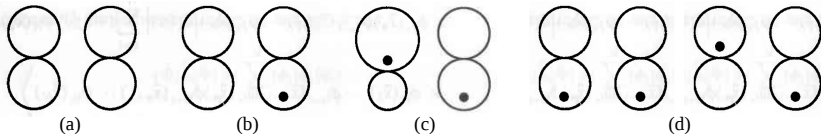
donde la redefinición de $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, junto con el set de ecs. a resolver, se le conoce como la **aproximación de Hartree-Fock**.

³Lo cual se conoce como el determinante de Slater.

El método de Hartree–Fock

Aproximación de Hartree-Fock: limitantes

Considerando el siguiente ejemplo:



- Se tienen 2 **orbitales** (a) y 2 **electrones** en el sistema.
- Se coloca un **elec.** en uno de los **orbitales** en cierta posición (b).
- El segundo **electrón** reaccionará al primero, y evitará estar cerca de él, ubicándose lo más lejos posible (c): **correlación electrónica**.

Sin embargo, tal interacción **no** esta presente en el método de Hartree-Fock, ya que considera la aproximación de **partículas independientes**, por lo que el segundo **electrón** tendrá la misma probabilidad de ubicarse más o menos cerca del primero (d) !!

A pesar de no contar con la correlación electrónica, el método de H–F contiene mucha de la Física del problema y ha sido ampliamente utilizado de manera exitosa.

El método de Hartree–Fock

Preliminares y propiedades del determinante de Slater

Algunas de las propiedades del **determinante de Slater**, que define la función propuesta $\Phi \equiv |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N|$ son:

- Contiene $N!$ términos.
- Cada uno de ellos tiene N factores.
- Cada uno es multiplicado por "+1" o "-1".
- Cada uno contiene exactamente **una** de cada función ϕ_i , y cada **uno** de los argumentos $\mathbf{x}_j$ solo una vez.

Por tanto, cada uno de los $N!$ términos posee la sig. forma,

$$(-1)^{P(i_1, i_2, \dots, i_N)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N),$$

en donde $P(i_1, i_2, \dots, i_N)$ es el número de permutaciones necesarias para cambiar $1, 2, \dots, N \rightarrow i_1, i_2, \dots, i_N$.

El método de Hartree–Fock

Preliminares y propiedades del determinante de Slater

Con la expresión anterior es posible describir al det. de Slater como,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N),$$

siendo que la suma es sobre todas las diferentes permutaciones de $1, 2, \dots, N$, y donde $i_1, i_2, \dots, i_N$ dependen de i .

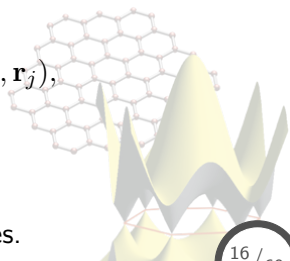
Ahora, recordando F ,

$$F = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \sum_{i,j} [\lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}],$$

$$\text{siendo: } \hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j),$$

en donde se tienen sumas de:

- $\hat{h}_1$: operadores idénticos de **un** electrón.
- $\hat{h}_2$: operadores idénticos de **un par** de electrones.



El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un electrón

Considerando la suma de operadores idénticos de **un electrón**,

$$\hat{A} = \sum_{n=1}^N \hat{a}_1(n) \quad \forall \quad \hat{a}_1(n) \quad \text{que opera sólo al } n\text{-ésimo electrón,}$$

por tanto, calculando $\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle$ donde Φ es el determinante de Slater,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \right| \times \dots \\ &\dots \times \sum_{n=1}^N \hat{a}_1(n) \left| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{n=1}^N \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \right| \times \dots \\ &\dots \times \hat{a}_1(n) \left| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \right\rangle, \end{aligned}$$

El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un electrón

$$\begin{aligned}\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{n=1}^N \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \right. \\ &\quad \left. \cdots \phi_{j_{n-1}}(\mathbf{x}_{n-1}) \phi_{j_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{j_{n+1}}(\mathbf{x}_{n+1}) \cdots \phi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \right| \times \dots \\ &\quad \dots \times \hat{a}_1(n) \left| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \right. \\ &\quad \left. \cdots \phi_{i_{n-1}}(\mathbf{x}_{n-1}) \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_{n+1}}(\mathbf{x}_{n+1}) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{n=1}^N \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} (-1)^{P(i)} \langle \phi_{j_1} | \phi_{i_1} \rangle \langle \phi_{j_2} | \phi_{i_2} \rangle \cdots \\ &\quad \cdots \langle \phi_{j_{n-1}} | \phi_{i_{n-1}} \rangle \langle \phi_{j_n} | \hat{a}_1(n) | \phi_{i_n} \rangle \langle \phi_{j_{n+1}} | \phi_{i_{n+1}} \rangle \cdots \langle \phi_{j_N} | \phi_{i_N} \rangle, \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{n=1}^N \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} (-1)^{P(i)} \delta_{j_1,i_1} \delta_{j_2,i_2} \cdots \delta_{j_{n-1},i_{n-1}} \cdots \\ &\quad \cdots \langle \phi_{j_n} | \hat{a}_1(n) | \phi_{i_n} \rangle \delta_{j_{n+1},i_{n+1}} \cdots \delta_{j_N,i_N}.^4\end{aligned}$$

⁴Debido a que las funciones $\{\phi_k\}$ son ortonormales: $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$.

El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un electrón

Cada uno de los N términos de la sumatoria en n son **idénticos**, por tanto se puede sustituir $\sum_{n=1}^N \rightarrow N$ en la expresión anterior:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= N \frac{1}{N!} \sum_{i,j=1}^N (-1)^{P(j)} (-1)^{P(i)} \delta_{j_1, i_1} \delta_{j_2, i_2} \cdots \delta_{j_{n-1}, i_{n-1}} \cdots \\ &\quad \cdots \langle \phi_{j_n} | \hat{a}_1(n) | \phi_{i_n} \rangle \delta_{j_{n+1}, i_{n+1}} \cdots \delta_{j_N, i_N}, \end{aligned}$$

además, como cada función aparece **sólo una vez** entonces,

$$\begin{aligned} i_1 &= j_1; \quad i_2 = j_2 \quad \cdots \quad i_{n-1} = j_{n-1}; \quad i_{n+1} = j_{n+1} \quad \cdots \quad i_N = j_N; \\ \Rightarrow \quad i_n &= j_n \quad \therefore \quad P(i) = P(j) \quad \text{con lo que:} \quad (-1)^{2P(i)} = 1, \end{aligned}$$

por tanto, el valor esperado calculado queda como,

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = N \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \langle \phi_{i_n} | \hat{a}_1(n) | \phi_{i_n} \rangle.$$

El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un electrón

De la ecuación anterior,

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = N \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \langle \phi_{i_n} | \hat{a}_1(n) | \phi_{i_n} \rangle ,$$

se observa que para un i_n dado, las demás i_p se pueden escoger de manera **arbitraria**, dando exactamente la **misma** contribución al elemento de matriz, donde se tienen $(N-1)!$ de éstos términos, por tanto, solo se deben sumar hasta N en i_n ,

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = N \frac{1}{N!} (N-1)! \sum_{i_n=1}^N \langle \phi_{i_n} | \hat{a}_1(n) | \phi_{i_n} \rangle = \sum_{i_n=1}^N \langle \phi_{i_n} | \hat{a}_1 | \phi_{i_n} \rangle ,$$

finalmente, renombrando índices $i_n \rightarrow i$, se tiene:

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{a}_1 | \phi_i \rangle ,$$

es decir, el elemento de matriz es una **suma** de contribuciones de los **orbitales individuales**.

El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un par de electrones

El otro operador en $\hat{H}_e$ es la suma de op. idénticos de **dos electrones**,

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^N \hat{a}_2(n, m) \quad \forall \hat{a}_2(n, m) \text{ opera en el par de electrones } (n, m),$$

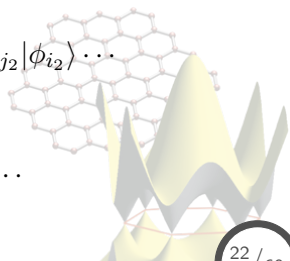
calculando para este operador los elementos de matriz,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \right\rangle \times \dots \\ &\dots \times \frac{1}{2} \sum_{n \neq m=1}^N \hat{a}_2(n, m) \left\langle \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{2(N!)} \sum_{n \neq m=1}^N \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \right\rangle \times \dots \\ &\dots \times \hat{a}_2(n, m) \left\langle \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \right\rangle, \end{aligned}$$

El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un par de electrones

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2(N!)} \sum_{n \neq m=1}^N \left\langle \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} \phi_{j_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{j_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \right. \\
 &\quad \cdots \phi_{j_{n-1}}(\mathbf{x}_{n-1}) \phi_{j_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{j_{n+1}}(\mathbf{x}_{n+1}) \cdots \phi_{j_{m-1}}(\mathbf{x}_{m-1}) \phi_{j_m}(\mathbf{x}_m) \cdots \\
 &\quad \cdots \phi_{j_{m+1}}(\mathbf{x}_{m+1}) \cdots \phi_{j_N}(\mathbf{x}_N) \left| \hat{a}_2(n, m) \right| \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\mathbf{x}_1) \phi_{i_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \\
 &\quad \cdots \phi_{i_{n-1}}(\mathbf{x}_{n-1}) \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_{n+1}}(\mathbf{x}_{n+1}) \cdots \phi_{i_{m-1}}(\mathbf{x}_{m-1}) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) \cdots \\
 &\quad \cdots \phi_{i_{m+1}}(\mathbf{x}_{m+1}) \cdots \phi_{i_N}(\mathbf{x}_N) \rangle, \\
 &= \frac{1}{2(N!)} \sum_{n \neq m=1}^N \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} (-1)^{P(i)} \langle \phi_{j_1} | \phi_{i_1} \rangle \langle \phi_{j_2} | \phi_{i_2} \rangle \cdots \\
 &\quad \cdots \langle \phi_{j_{n-1}} | \phi_{i_{n-1}} \rangle \cdots \langle \phi_{j_{m-1}} | \phi_{i_{m-1}} \rangle \cdots \\
 &\quad \cdots \langle \phi_{j_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{j_m}(\mathbf{x}_m) | \hat{a}_2(n, m) | \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) \rangle \cdots \\
 &\quad \cdots \langle \phi_{j_{n+1}} | \phi_{i_{n+1}} \rangle \cdots \langle \phi_{j_{m+1}} | \phi_{i_{m+1}} \rangle \cdots \langle \phi_{j_N} | \phi_{i_N} \rangle,
 \end{aligned}$$



El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un par de electrones

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2(N!)} \sum_{n \neq m=1}^N \sum_{i,j=1}^{N!} (-1)^{P(j)} (-1)^{P(i)} \delta_{j_1, i_1} \delta_{j_2, i_2} \cdots \delta_{j_{n-1}, i_{n-1}} \cdots \\ &\cdots \delta_{j_{m-1}, i_{m-1}} \langle \phi_{j_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{j_m}(\mathbf{x}_m) | \hat{a}_2(n, m) | \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) \rangle \cdots \\ &\cdots \delta_{j_{m+1}, i_{m+1}} \cdots \delta_{j_{n+1}, i_{n+1}} \cdots \delta_{j_N, i_N},^5 \end{aligned}$$

de lo anterior se observa que **todos** los i_k deben ser idénticos a los j_k correspondientes, **excepto** para n, m , ya que todavía deben ser operados por $\hat{a}_2$, con lo cual se tienen dos posibilidades, por un lado:

$$(j_n, j_m) = (i_n, i_m) \Rightarrow P(i) = P(j) \rightarrow (-1)^{P(j)+P(i)} = (-1)^{2P(i)} = 1,$$

o por el otro:

$$(j_n, j_m) = (i_m, i_n) \Rightarrow P(i) = P(j) \pm 1 \rightarrow (-1)^{2P(i) \pm 1} = -1.^6$$

⁵Debido a que las funciones $\{\phi_k\}$ son ortonormales: $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$.

⁶Siendo $2P(i)$ la def. de número par, y $2P(i) \pm 1$ la de número impar.

El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un par de electrones

Con el análisis anterior, los elementos de matriz quedan como,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = & \\ \frac{1}{2(N!)} \sum_{n \neq m=1}^N \sum_{i=1}^{N!} [& \langle \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) | \hat{a}_2(n, m) | \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) \rangle + \dots \\ & \dots - \langle \phi_{i_m}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_n}(\mathbf{x}_m) | \hat{a}_2(n, m) | \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) \rangle] . \end{aligned}$$

En la expresión anterior se observa que **todos** los pares de electrones dan la **misma** contribución a $\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle$, por tanto:

$$(a) \quad \sum_{n,m}^N \rightarrow \frac{N!}{(N-2)!} = N(N-1),^7$$

$$(b) \quad \sum_{i=1}^{N!} \rightarrow (N-2)! \sum_{i_n \neq i_m=1}^N .^8$$

⁷Total de comb. que se pueden formar con N elementos en $(N-2)$ sitios.

⁸Total de términos que dan el mismo elemento (i_n, i_m) .

El método de Hartree–Fock

Operadores idénticos de un par de electrones

Por tanto, tomando en cuenta el análisis previo, los elementos de matriz se pueden expresar como,

$$\begin{aligned}\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2(N!)} N(N-1)(N-2)! \sum_{i_n \neq j_m=1}^N \times \dots \\ &\dots \times [\langle \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) | \hat{a}_2(n, m) | \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) \rangle + \dots \\ &\dots - \langle \phi_{i_m}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_n}(\mathbf{x}_m) | \hat{a}_2(n, m) | \phi_{i_n}(\mathbf{x}_n) \phi_{i_m}(\mathbf{x}_m) \rangle] .\end{aligned}$$

Renombrando $i_n \rightarrow i$, $j_m \rightarrow j$ y removiendo la mención explícita de los argumentos,

$$\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle] ,^9$$

es decir, se obtiene que $\langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle$ representa una **suma** sobre todos los **pares de orbitales**.

⁹Se ha incluido $i = j$ en la sumatoria ya que da un término nulo.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Con los resultados obtenidos anteriormente, es posible analizar los elementos de matriz de la cantidad F ,

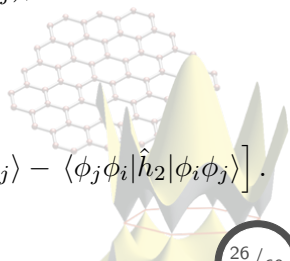
$$F = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}],$$

es particular para $\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle$, en donde:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j),$$

lo cual se puede expresar como,

$$\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right].$$



El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Sin embargo, recordando que el objetivo es determinar el set de orbitales $\{\phi_k\}$ tal que la función F **sea estacionaria**¹⁰ bajo pequeñas variaciones de los orbitales,

$$\delta F = 0 \quad \forall \quad \phi_k \rightarrow \phi_k + \delta\phi_k,$$

entonces, se debe calcular δF cuando se varían $\{\phi_k\}$,

$$\delta F = \delta \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \delta \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}].$$

Por tanto, analizando de manera general la variación para los operadores **de un electrón** que conforman $\hat{H}_e$:

$$\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \delta \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{a}_1 | \phi_i \rangle \quad \forall \quad \phi_k \rightarrow \phi_k + \delta\phi_k.$$

¹⁰Es decir, posea una valor extremal: $\delta F = 0$.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Expandiendo la expresión anterior:

$$\begin{aligned}\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= [\langle \phi_1 | \hat{a}_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{a}_1 | \phi_2 \rangle + \dots + \langle \phi_{k-1} | \hat{a}_1 | \phi_{k-1} \rangle + \dots \\ &\dots + \langle \phi_k + \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k + \delta \phi_k \rangle + \langle \phi_{k+1} | \hat{a}_1 | \phi_{k+1} \rangle + \dots + \langle \phi_N | \hat{a}_1 | \phi_N \rangle] + \dots \\ &\dots - [\langle \phi_1 | \hat{a}_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{a}_1 | \phi_2 \rangle + \dots + \langle \phi_{k-1} | \hat{a}_1 | \phi_{k-1} \rangle + \dots \\ &\dots + \langle \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k \rangle + \langle \phi_{k+1} | \hat{a}_1 | \phi_{k+1} \rangle + \dots + \langle \phi_N | \hat{a}_1 | \phi_N \rangle], \\ &= \langle \phi_k + \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k + \delta \phi_k \rangle - \langle \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k \rangle, \\ &= \langle \phi_k | \hat{a}_1 | \delta \phi_k \rangle + \langle \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k \rangle + \langle \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \delta \phi_k \rangle, \\ &\approx \langle \phi_k | \hat{a}_1 | \delta \phi_k \rangle + \langle \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k \rangle,^{11}\end{aligned}$$

considerando que $\hat{a}_1$ es un operador **hermítico**, se tiene finalmente:

$$\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle = \langle \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k \rangle^* + \langle \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \phi_k \rangle.$$

¹¹ $\langle \delta \phi_k | \hat{a}_1 | \delta \phi_k \rangle \rightarrow 0$, ya que solo se consideran variaciones a primer orden.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Ahora, analizando la variación para los operadores de **un par de electrones**,

$$\begin{aligned}\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \delta \sum_{ij=1}^N \frac{1}{2} [\langle \phi_i \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_j \rangle], \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i (\phi_k + \delta \phi_k) | \hat{a}_2 | \phi_i (\phi_k + \delta \phi_k) \rangle + \dots \\ &\quad \dots - \langle (\phi_k + \delta \phi_k) \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i (\phi_k + \delta \phi_k) \rangle + \dots \\ &\quad \dots - \langle \phi_i \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle] + \dots \\ &\quad \dots + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle (\phi_k + \delta \phi_k) \phi_j | \hat{a}_2 | (\phi_k + \delta \phi_k) \phi_j \rangle + \dots \\ &\quad \dots - \langle \phi_j (\phi_k + \delta \phi_k) | \hat{a}_2 | (\phi_k + \delta \phi_k) \phi_j \rangle + \dots \\ &\quad \dots - \langle \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \langle \phi_j \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle],\end{aligned}$$

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

$$\begin{aligned}\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle + \dots \\ &\quad \dots + \langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \dots \\ &\quad \dots - \langle \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle] + \dots \\ &\quad \dots + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \langle \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle + \dots \\ &\quad \dots + \langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \dots \\ &\quad \dots - \langle \phi_j \phi_k | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle] + \dots \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \dots \\ &\quad \dots - \langle \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \dots \\ &\quad \dots + \langle \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_k | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle].\end{aligned}$$

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Del resultado anterior, se obtiene:

$$\begin{aligned} & \delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle \\ & \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \langle \phi_i \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \dots \\ & \dots - \langle \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \delta \phi_k \rangle] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \dots \\ & \dots + \langle \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \delta \phi_k | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_k | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle], \\ & \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_i \rangle + \langle \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_i \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle + \dots \\ & \dots - \langle \phi_i \phi_k | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_i \rangle] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_j \rangle + \dots \\ & \dots + \langle \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_j | \hat{a}_2 | \phi_j \phi_k \rangle - \langle \phi_j \phi_k | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_j \rangle]^{12} \end{aligned}$$

¹²Donde $\langle f_1 f_2 | \hat{a}_2 | f_3 f_4 \rangle = \langle f_2 f_1 | \hat{a}_2 | f_4 f_3 \rangle$.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Al ser ambas sumatorias exactamente **iguales** en forma, se pueden combinar en una sola sumándolas,

$$\begin{aligned}\delta \langle \Phi | \hat{A} | \Phi \rangle &\approx \sum_{i=1}^N [\langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_i \rangle + \langle \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_i \rangle + \dots \\ &\dots - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \phi_i \phi_k | \hat{a}_2 | \delta \phi_k \phi_i \rangle], \\ &\approx \sum_{i=1}^N [\langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_i \rangle + \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_k \phi_i \rangle^* + \dots \\ &\dots - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{a}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^*].^{13}\end{aligned}$$

Ya con el resultado anterior se obtiene la expresión completa de $\delta \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle$, donde sólo hace falta calcular la variación de la **constricción**,

$$\delta F = \delta \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle + \delta \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}].$$

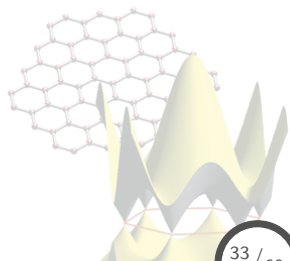
¹³Aplicando la condición de hermiticidad del operador $\hat{a}_2$.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Por tanto, calculando tal variación,

$$\begin{aligned} & \delta \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \\ &= \sum_{i=1}^N \{ \lambda_{ik} [\langle \phi_i | \phi_k + \delta \phi_k \rangle - \delta_{ik}] - \lambda_{ik} [\langle \phi_i | \phi_k \rangle - \delta_{ik}] \} + \dots \\ & \dots + \sum_{j=1}^N \{ \lambda_{kj} [\langle \phi_k + \delta \phi_k | \phi_j \rangle - \delta_{kj}] - \lambda_{kj} [\langle \phi_k | \phi_j \rangle - \delta_{kj}] \}, \\ &= \sum_{i=1}^N \lambda_{ik} \langle \phi_i | \delta \phi_k \rangle + \sum_{j=1}^N \lambda_{kj} \langle \delta \phi_k | \phi_j \rangle, \\ &= \sum_{i=1}^N \lambda_{ik} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle^* + \sum_{j=1}^N \lambda_{kj} \langle \delta \phi_k | \phi_j \rangle, \\ &= \sum_{i=1}^N [\lambda_{ik} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle^* + \lambda_{ki} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle]. \end{aligned}$$



El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Finalmente, con el resultado anterior, es posible analizar la expresión completa para δF ,

$$\begin{aligned}\delta F &= \delta \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle + \delta \sum_{ij=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}], \\ &= \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle^* + \langle \delta \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \sum_{i=1}^N \left[\langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_i \rangle + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_i \rangle^* - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle - \langle \delta \phi_k \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_k \rangle^* \right] + \dots \\ &\quad \dots - \sum_{i=1}^N [\lambda_{ik} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle^* + \lambda_{ki} \langle \delta \phi_k | \phi_i \rangle],\end{aligned}$$

siendo que para encontrar la **condición de extremal** del funcional F , se deben expresar en su forma integral los elementos de matriz obtenidos anteriormente:

$$\langle \phi_i | \hat{a}_1 | \phi_k \rangle = \int d\mathbf{x} \phi_i^* \hat{a}_1 \phi_k.$$

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

$$\begin{aligned}\delta F = & \int d\mathbf{x}_1 \delta\phi_k(\mathbf{x}_1) \hat{h}_1 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) + \int d\mathbf{x}_1 \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \hat{h}_1 \phi_k(\mathbf{x}_1) + \dots \\ & \dots + \sum_{i=1}^N \left[\int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) + \dots \right. \\ & \dots + \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \delta\phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2) + \dots \\ & \dots - \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_2) + \dots \\ & \dots - \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \delta\phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_k^*(\mathbf{x}_2) \Big] + \dots \\ & \dots - \sum_{i=1}^N \left[\lambda_{ik} \int d\mathbf{x}_1 \delta\phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_1) + \lambda_{ki} \int d\mathbf{x}_1 \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_1) \right],\end{aligned}$$

se observa que es posible agrupar por términos de variación, $\delta\phi_k$ y $\delta\phi_k^*$, los cuales son **linealmente independientes**.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Agrupando términos en función de su variación:

$$\begin{aligned}\delta F = & \int d\mathbf{x}_1 \delta\phi_k(\mathbf{x}_1) \left\{ \hat{h}_1 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) + \sum_{i=1}^N \left[\int d\mathbf{x}_2 \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2) + \dots \right. \right. \\ & \dots - \left. \left. \int d\mathbf{x}_2 \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_k^*(\mathbf{x}_2) \right] - \sum_{i=1}^N \lambda_{ik} \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \right\} + \dots \\ & \dots + \int d\mathbf{x}_1 \delta\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \left\{ \hat{h}_1 \phi_k(\mathbf{x}_1) + \sum_{i=1}^N \left[\int d\mathbf{x}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) + \dots \right. \right. \\ & \dots - \left. \left. \int d\mathbf{x}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_2) \right] - \sum_{i=1}^N \lambda_{ki} \phi_i(\mathbf{x}_1) \right\},\end{aligned}$$

debido a que $\delta\phi_k$ y $\delta\phi_k^*$ son **independientes** y **genéricas**, para que $\delta F = 0$ los coeficientes de cada variación deben anularse uno a uno.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Por tanto, para $\delta F = 0$ se debe cumplir:

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) + \sum_{i=1}^N \left[\int d\mathbf{x}_2 \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_2) + \dots \right. \\ \left. \dots - \int d\mathbf{x}_2 \phi_i(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_k^*(\mathbf{x}_2) \right] = \sum_{i=1}^N \lambda_{ik} \phi_i^*(\mathbf{x}_1), \\ \hat{h}_1 \phi_k(\mathbf{x}_1) + \sum_{i=1}^N \left[\int d\mathbf{x}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) + \dots \right. \\ \left. \dots - \int d\mathbf{x}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_2) \right] = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki} \phi_i(\mathbf{x}_1), \end{aligned}$$

ecuaciones que representan las condiciones para que el funcional F tenga un comportamiento estacionario, es decir, **condiciones extremales**.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Introduciendo los operadores **dependientes de los orbitales** $\hat{J}_i$,

$$\hat{J}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) = \int d\mathbf{x}_2 \frac{|\phi_i(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_k(\mathbf{x}_1),$$

así como también $\hat{K}_i$,

$$\begin{aligned} \hat{K}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) &= \int d\mathbf{x}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_2) = \int d\mathbf{x}_2 \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_i(\mathbf{x}_1), \\ &= \int d\mathbf{x}_2 \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \hat{P}_{12} [\phi_i(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1)],^{14} \end{aligned}$$

- **Operador de Coulomb**, $\hat{J}_i$: Describe la interacción **electrostática clásica** entre dos distribuciones de carga descritas por $|\phi_i|^2$ y $|\phi_k|^2$.
- **Operador de intercambio**, $\hat{K}_i$: Es una consecuencia directa del **requerimiento cuántico** de que la función de onda de los N -electrones sea antisimétrica al intercambio de dos electrones.

¹⁴Donde $\hat{P}_{12}$ es el operador de permutación $\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2$.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Con la ayuda de los operadores $\hat{J}_i$ y $\hat{K}_i$ se pueden expresar las condiciones extremales como,

$$\left\{ \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N [\hat{J}_i - \hat{K}_i] \right\} \phi_k = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki} \phi_i,$$
$$\left\{ \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N [\hat{J}_i - \hat{K}_i]^* \right\} \phi_k^* = \sum_{i=1}^N \lambda_{ik} \phi_i^*,$$

relacionando ambas ecuaciones se obtiene:¹⁵

$$\sum_{i=1}^N (\lambda_{ki} - \lambda_{ik}^*) \phi_i = 0 \Rightarrow \lambda_{ki} = \lambda_{ik}^*,^{16}$$

es decir, los λ 's forman una **matriz hermítica** de $N \times N$, y las ecuaciones de la condición extremal son equivalentes entre ellas.

¹⁵Tomando el complejo conjugado de la seg. ec. y restando, donde $\hat{h}_1 = \hat{h}_1^*$.

¹⁶Debido a que los orbitales $\{\phi_i\}$ son ortogonales.

El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Por tanto, de la ecuación de condición extremal se puede definir un nuevo operador,

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N [\hat{J}_i - \hat{K}_i] \Rightarrow \hat{F}\phi_k = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki}\phi_i$$

en donde $\hat{F}$ se le conoce como el **operador de Fock**¹⁷ y cuya ecuación puede tener múltiples soluciones que llevan a diferentes sets de valores λ_{ki} .

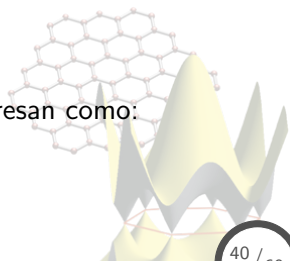
Centrándose en el caso cuando

$$\lambda_{ki} = \delta_{ki}\epsilon_k,$$

entonces las **ecuaciones de Hartree-Fock** se expresan como:

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

¹⁷El cual es hermítico.



El método de Hartree–Fock

Ecuaciones de Hartree–Fock

Las ecuaciones de **Hartree–Fock**,

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

representan un set de ecuaciones de eigenvalores, en donde:

- $\hat{F}$ no es el Hamiltoniano, es el **operador de Fock**.
- Representa una ecuación **para una partícula**, y no para N -partículas, siendo que esa información está incluida en el operador $\hat{F}$.
- $\hat{F}$ **depende de las soluciones** que se quieren encontrar: ϕ_i ,

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N \left[\hat{J}_i - \hat{K}_i \right] \quad \forall \quad \hat{J}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 \frac{|\phi_i(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_k(\mathbf{x}_1),$$

$$\hat{K}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \hat{P}_{12} [\phi_i(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1)].$$

- Los eigenvalores ϵ_k aún no están relacionados con ningún observable físico.

Contenido: Tema 02

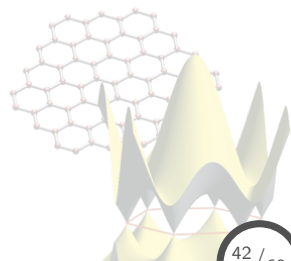
2. Método de Hartree-Fock

2.1 La aproximación de Hartree

2.2 El método de Hartree–Fock

2.3 Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

2.4 Método de Hartree–Fock–Roothaan



Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

Preliminares

El **operador de Fock**, en las ecs. de Hartree-Fock (H-F), es:

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{i=1}^N \left(\hat{J}_i - \hat{K}_i \right) \Rightarrow \hat{F} \phi_k = \epsilon_k \phi_k,$$

$$\text{donde: } \hat{J}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) = \int d(\mathbf{x}_2) \frac{|\phi_i(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_k(\mathbf{x}_1),$$

$$\hat{K}_i \phi_k(\mathbf{x}_1) = \int d(\mathbf{x}_2) \frac{\phi_i^*(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \hat{P}_{12} [\phi_i(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1)].$$

Sin embargo, los operadores **dependen** de la forma de los orbitales $\Rightarrow$ para resolver las ecuaciones de H-F se procede como sigue:

- Se **propone** una forma inicial adecuada para los orbitales.
- Se **generan** los operadores $\hat{J}_i$ y $\hat{K}_i$.
- Se **resuelven** las ecs. de H-F, obteniendo un **nuevo set de orb.**
- Éstos se **utilizan** para generar de nuevo los operadores $\hat{J}_i$ y $\hat{K}_i$.
- Se continúa hasta que $\{\phi_{in}\} \approx \{\phi_{out}\} \Rightarrow$ las ecuaciones de H-F han sido resueltas de manera **auto-consistente**.

Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

Energía

Antes de abordar el proceso de solución de las ecs. de Hartree-Fock, se debe analizar la exp. para la **energía electrónica total** del sistema,

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle \quad \forall \quad \Phi = \text{determinante de Slater,} \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right], \end{aligned}$$

por lo cual, calculando E_{HF} mediante las ecs. de H-F,

$$\hat{F} \phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad \Rightarrow \quad \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_k \rangle = \sum_{k=1}^N \epsilon_k \langle \phi_k | \phi_k \rangle = \sum_{k=1}^N \epsilon_k,^{18}$$

$$\text{donde: } \hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_{l=1}^N \left(\hat{J}_l - \hat{K}_l \right),$$

$$\therefore \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \sum_{k,l=1}^N \left[\langle \phi_k | \hat{J}_l | \phi_k \rangle - \langle \phi_k | \hat{K}_l | \phi_k \rangle \right] = \sum_{k=1}^N \epsilon_k.$$

¹⁸Debido a la ortogonalidad de los orbitales.

Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

Energía

Analizando los elementos de matriz que involucran a $\hat{J}_l$ y $\hat{K}_l$,

$$\begin{aligned}\langle \phi_k | \hat{J}_l | \phi_k \rangle &= \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{|\phi_l(\mathbf{x}_2)|^2 |\phi_k(\mathbf{x}_1)|^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \\&= \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_l^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2), \\&= \langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \quad \forall \quad \hat{h}_2 = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \\ \langle \phi_k | \hat{K}_l | \phi_k \rangle &= \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{\phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_l^*(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \hat{P}_{12} [\phi_l(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_1)], \\&= \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \phi_k^*(\mathbf{x}_1) \phi_l^*(\mathbf{x}_2) \hat{h}_2 \phi_l(\mathbf{x}_1) \phi_k(\mathbf{x}_2), \\&= \langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_l \phi_k \rangle = \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle,\end{aligned}$$

sustituyendo lo anterior en la expresión general:

$$\sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \sum_{k,l=1}^N \left[\langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \right] = \sum_{k=1}^N \epsilon_k.$$

Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

Energía

Comparando ambos resultados obtenidos,

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right],$$
$$\sum_{k=1}^N \epsilon_k = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \hat{h}_1 | \phi_k \rangle + \sum_{k,l=1}^N \left[\langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \right],$$

se observa que se relacionan de la siguiente manera,¹⁹

$$E_{HF} = \sum_{k=1}^N \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N \left[\langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \right],$$

en donde la **energía electrónica total** es:

- Suma de las energías de los orbitales **individuales** ϵ_k .
- Menos un término de doble conteo debido a las inter. **electrón–electrón**.

¹⁹Las sumatorias son idénticas haciendo: $i \rightarrow k$ y $j \rightarrow l$.

Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

Orbitales: Teorema de Koopmans

Regresando al proceso del **ciclo de auto-consistencia** para resolver las ecs. de H-F, en algún punto se tendrán **más orbitales** que los N requeridos, por lo que existirá una **arbitrariedad** al poblarlos!

Hipótesis

Como se tiene interés en el **estado base** $\Rightarrow$ se deben escoger los N orbitales que correspondan a los valores más **bajos** en energía ϵ_k .

La hipótesis anterior descansa en el **teorema de Koopmans**,

$$(i) \quad E_{HF}(N-1) - E_{HF}(N) \approx -\epsilon_n$$

La energía de un sistema al que se le ha **removido** un electrón de un orbital n (con energía ϵ_n) es **menor** que la del sist. original.

$$(ii) \quad E_{HF}(N+1) - E_{HF}(N) \approx \epsilon_m$$

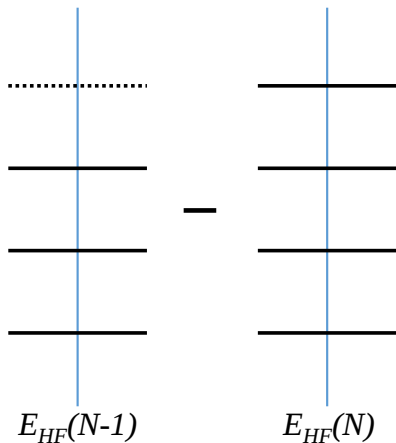
La energía de un sistema al que se le ha **añadido** un electrón en un orbital m (con energía ϵ_m) es **mayor** que la del sist. original.

Donde el **sistema original** es el caso en que los N electrones **ocupan** los N orbitales de **menor** energía.

Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

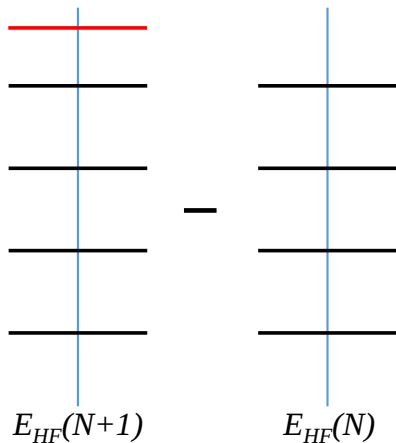
Orbitales: Teorema de Koopmans

Eliminación de un orbital



La diferencia energética corresponderá a la energía del orbital **desocupado** ϵ_n .

Inclusión de un orbital



La diferencia en energía corresponderá a la energía del orbital **incluido** ϵ_m .

Contenido: Tema 02

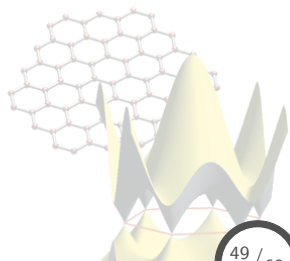
2. Método de Hartree-Fock

2.1 La aproximación de Hartree

2.2 El método de Hartree–Fock

2.3 Orbitales, energía total, teorema de Koopmans

2.4 Método de Hartree–Fock–Roothaan



Método de Hartree—Fock—Roothaan

Planteamiento

El problema original es resolver las ecuaciones de **Hartree—Fock**,

$$\hat{F}\psi_k = \epsilon_k\psi_k,$$

$$\forall \psi_k \approx \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n|,$$

es decir, se debe encontrar tanto ϵ_k como el set $\{\phi_k\}$ en **todo** punto del espacio, así como su dependencia espinorial, lo cual proviene de aplicar la **condición extremal** $\delta F = 0$ a la siguiente ecuación,

$$F = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}].$$

Tal procedimiento resulta en la práctica extremadamente complejo, mediante la metodología de autoconsistencia, ya que:

- Se deben aplicar variaciones a **cada uno** de los orbitales de $\{\phi_k\}$.
- Lo anterior debe ser obtenido **en cada punto** del espacio.

Lo cual significa que se debe obtener un número **infinito** de parámetros para la solución del problema !!

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propuesta de Roothaan

La propuesta de Roothaan para reducir el número de parámetros es una **expansión** de los orbitales $\{\phi_k\}$ en un **set fijo** de funciones base,

$$\phi_l(\mathbf{x}) = \sum_{p=1}^{N_b} c_{pl} \chi_p(\mathbf{x}),^{20}$$

en donde las func. base $\{\chi_p\}$ así como el número de ellas, N_b , son **fijas**, y sólo los coeficientes de expansión c_{pl} son los que varían.

Por tanto, sust. la propuesta de Roothaan en la forma funcional de F ,

$$\begin{aligned} F = & \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right] + \dots \\ & \dots - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}], \end{aligned}$$

²⁰ c_{pl} es el coeficiente de la p -ésima función base para el l -ésimo orbital.

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propuesta de Roothaan

se obtiene,

$$\begin{aligned} F = & \sum_{i=1}^N \sum_{m,n=1}^{N_b} c_{mi}^* c_{ni} \langle \chi_m | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{m,n,q,r=1}^{N_b} c_{mi}^* c_{qj}^* c_{ni} c_{rj} \times \dots \\ & \dots \left[\langle \chi_m \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle - \langle \chi_q \chi_m | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right] + \dots \\ & \dots - \sum_{i,j=1}^N \sum_{m,r=1}^{N_b} \lambda_{ij} [c_{mi}^* c_{rj} \langle \chi_m | \chi_r \rangle - \delta_{ij}], \end{aligned}$$

siendo el requerimiento para obtener un **estado estacionario**:

$$\begin{aligned} \text{antes: } & \delta F = 0 \quad \forall \quad \phi_k \rightarrow \phi_k + \delta \phi_k, \\ \text{ahora: } & \frac{\partial F}{\partial c_{pl}} = \frac{\partial F}{\partial c_{pl}^*} = 0. \end{aligned}$$

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Condiciones de un estado estacionario

Calculando las derivadas parciales,

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial c_{pl}^*} &= \sum_{n=1}^{N_b} c_{nl} \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{n,q,r=1}^{N_b} c_{qj}^* c_{nl} c_{rj} \left[\langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right] - \sum_{j=1}^N \lambda_{lj} \sum_{r=1}^{N_b} c_{rj} \langle \chi_p | \chi_r \rangle, \\ \frac{\partial F}{\partial c_{pl}} &= \sum_{m=1}^{N_b} c_{ml}^* \langle \chi_m | \hat{h}_1 | \chi_p \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{m,q,r=1}^{N_b} c_{ml}^* c_{qj}^* c_{rj} \left[\langle \chi_m \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_p \chi_r \rangle + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots - \langle \chi_q \chi_m | \hat{h}_2 | \chi_p \chi_r \rangle \right] - \sum_{i=1}^N \lambda_{il} \sum_{m=1}^{N_b} c_{mi}^* \langle \chi_m | \chi_p \rangle,\end{aligned}$$

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Condiciones de un estado estacionario

$$\frac{\partial F}{\partial c_{pl}^*} = 0 \rightarrow \sum_{n=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{q,r=1}^{N_b} c_{qj}^* c_{rj} \left[\langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle - \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right] \right\} c_{nl} = \sum_{r=1}^{N_b} \sum_{j=1}^N \lambda_{lj} c_{rj} \langle \chi_p | \chi_r \rangle ,$$

$$\frac{\partial F}{\partial c_{pl}} = 0 \rightarrow \sum_{m=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_m | \hat{h}_1 | \chi_p \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{q,r=1}^{N_b} c_{qj}^* c_{rj} \left[\langle \chi_m \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_p \chi_r \rangle - \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots - \langle \chi_q \chi_m | \hat{h}_2 | \chi_p \chi_r \rangle \right] \right\} c_{ml}^* = \sum_{m=1}^{N_b} \sum_{i=1}^N \lambda_{il} c_{mi}^* \langle \chi_m | \chi_p \rangle ,$$

$$[\dots]^* \rightarrow \sum_{m=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_m \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{q,r=1}^{N_b} c_{qj} c_{rj}^* \left[\langle \chi_p \chi_r | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_q \rangle - \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots - \langle \chi_r \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_m \chi_q \rangle \right] \right\} c_{ml} = \sum_{m=1}^{N_b} \sum_{i=1}^N \lambda_{il}^* c_{mi} \langle \chi_p | \chi_m \rangle .$$

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan

Realizando los cambios de variables mudas en las ecuaciones anteriores²¹ y restando se obtiene,

$$0 = \sum_{r=1}^{N_b} \sum_{j=1}^N \left(\lambda_{lj} - \lambda_{jl}^* \right) c_{rj} \langle \chi_p | \chi_r \rangle \Rightarrow \lambda_{lj} = \lambda_{jl}^*,$$

siendo que los coef. c_{rl} y las funciones base $\langle \chi_p | \chi_r \rangle$ son genéricas $\Rightarrow$ los multiplicadores de Lagrange forman una **matriz hermítica**, donde además ambas ecs. son una sola (una la compleja conj. de la otra).

Considerando una descripción diagonal: $\lambda_{lj} = \epsilon_l \delta_{lj}$, se obtienen las ecuaciones de **Hartree–Fock–Roothaan**,

$$\sum_{n=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{q,r=1}^{N_b} c_{qj}^* c_{rj} \left[\langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle - \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right] \right\} c_{nl} = \epsilon_l \sum_{n=1}^{N_b} \langle \chi_p | \chi_n \rangle c_{nl}.$$

²¹En la segunda ecuación: $m \rightarrow n$; $r \rightarrow q$ & $q \rightarrow r$; $i \rightarrow j$.

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan

Las ecuaciones de **Hartree-Fock-Roothaan** deben de resolverse igualmente de manera **auto-consistente**, además de que también pueden expresarse en forma matricial,

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{c}_l = \epsilon_l \mathbf{O} \cdot \mathbf{c}_l,$$

en donde,

$\mathbf{c}_l \rightarrow$ coeficientes del l -ésimo orbital,

$O_{pn} = \langle \chi_p | \chi_n \rangle \rightarrow$ elementos de matriz de traslape,

y $\mathbf{F}$ conteniendo los elementos de matriz de Fock,

$$F_{pn} = \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{q,r=1}^{N_b} c_{qj}^* c_{rj} \left[\langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right].$$

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan

Algunos detalles de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan:

- Reemplaza el problema de determinar un número **infinito** de valores por un número **finito** de parámetros.

Hartree–Fock

Se deben determinar **todos** los orbitales en **todos** los puntos del espacio.

- La precisión del cálculo de la energía total electrónica se puede **mejorar** sistemáticamente **incrementando** el número de funciones base.
- La calidad de la **solución** dependerá fuertemente de la calidad de las **funciones base**.
- La precisión de un cálculo H-F-R **nunca** podrá superar la de un cálculo H-F directo, y sólo dará resultados **razonables** suponiendo que la aproximación H-F sea adecuada al problema.

Hartree–Fock–Roothaan

Se deben determinar **solamente** los coeficientes de la exp. en las funciones base para cada orbital.

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan: Sistema restringido

Al tomar en cuenta el espín del electrón, el valor **total espinorial** del sistema de N electrones se puede considerar como una restricción adicional a la función de onda total Φ .

Para ello se considera el comportamiento de Φ bajo los operadores $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ dados por:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2,$$

$$\forall \quad \hat{S}_x = \sum_i^N \hat{s}_{i,x}, \quad \hat{S}_y = \sum_i^N \hat{s}_{i,y}, \quad \hat{S}_z = \sum_i^N \hat{s}_{i,z}.$$

Considerando que se tienen n orbitales con espín α y m orbitales con espín β , al aplicar el operador $\hat{S}_z$ a la función de onda total se obtiene lo siguiente:

$$\hat{S}_z \Phi = \frac{n - m}{2} \Phi \quad \forall \quad n + m = N,$$

es decir, la función Φ es **eigenfunción** de $\hat{S}_z$, independiente de la forma precisa de los orbitales en sí, lo cual no ocurre siempre para $\hat{S}^2$.

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan: Sistema restringido

Para el caso cuando se considera $n = m$, se obtiene que Φ si será **eigenfunción** de $\hat{S}^2$, con lo cual, teniendo en cuenta que α y β son ortonormales, la ecuación de H-F-R se transforma:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \sum_{j=1}^N \sum_{q,r=1}^{N_b} c_{qj}^* c_{rj} \left[\langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle - \dots \right. \right. \\ & \left. \left. \dots - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right] \right\} c_{nl} = \epsilon_l \sum_{n=1}^{N_b} \langle \chi_p | \chi_n \rangle c_{nl}, \\ \Rightarrow & \sum_{n=1}^{N_b} \left\{ \langle \chi_p | \hat{h}_1 | \chi_n \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{q,r=1}^{N_b} c_{qj}^* c_{rj} \left[2 \langle \chi_p \chi_q | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle - \dots \right. \right. \\ & \left. \left. \dots - \langle \chi_q \chi_p | \hat{h}_2 | \chi_n \chi_r \rangle \right] \right\} c_{nl} = \epsilon_l \sum_{n=1}^{N_b} \langle \chi_p | \chi_n \rangle c_{nl}, \end{aligned}$$

donde la sumatoria en los N **orbitales** ha sido sustituida por una sobre las $N/2$ diferentes funciones **dependientes del espacio**.

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Energía total

La **energía total** contiene dos contribuciones, considerando la aproximación Born-Oppenheimer,

$$E(\mathbf{X}) = \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{Z_{k_1} Z_{k_2}}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + E_e(\mathbf{X}),$$

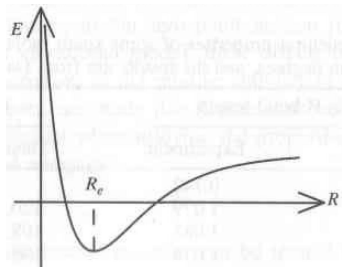
siendo que $E_e = E_{HF}$, en donde:

$$E_{HF} = \sum_{k=1}^N \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N \left[\langle \phi_k \phi_l | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{h}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \right],$$

y por tanto, para obtener la longitud de equilibrio de un enlace químico basta con calcular:

$$E(R_e) = \text{mínimo},$$

para diferentes configuraciones/posiciones de los núcleos.



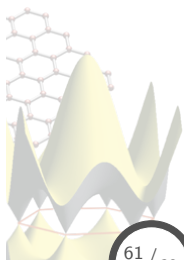
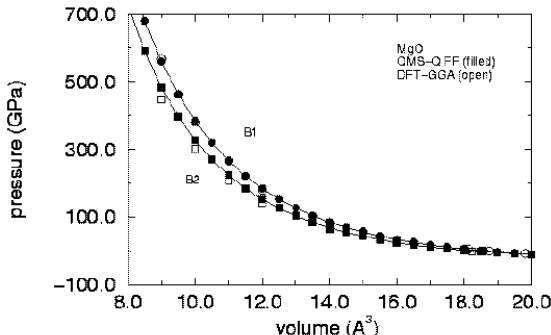
Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Energía total y ecuación de estado

La **ecuación de estado** es una rel. de energía vs volumen $E(V)$ que describe el comportamiento de un sólido bajo compresión o expansión.

Para el caso en el cual se desea obtener una **ecuación de estado pV** , se utiliza la siguiente relación termodinámica,

$$p(V) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

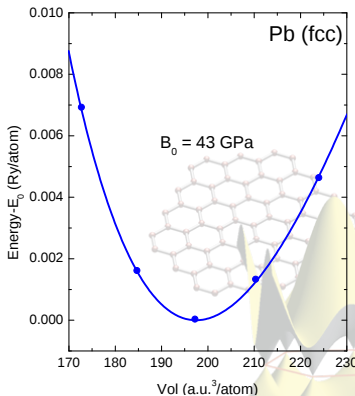
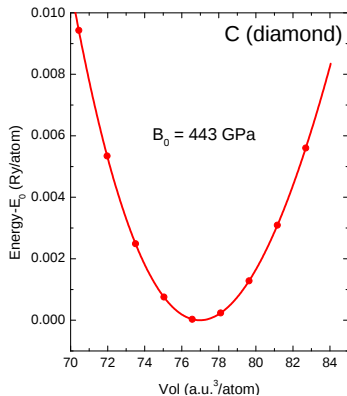


Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Módulo de compresibilidad

Módulo de compresibilidad: Medida de la habilidad de un material para resistir los cambios en el volumen debido a una compresión o expansión uniforme,

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T.$$



Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Ecuaciones de estado (EOS)

De los cálculos descritos anteriormente, se obtienen set de datos $\{V, E\}$, los cuales se ajustan a EOS E vs V .

EOS²²

$$E(V) = a + bV^{-1/3} + cV^{-2/3} + dV^{-1},$$
$$p(V) = \frac{1}{3}bV^{-4/3} + \frac{2}{3}cV^{-5/3} + dV^{-2}.$$

Murnaghan EOS²³

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} \frac{1}{B' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B' - 1},$$
$$p(V) = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right].$$

²²PRB **52**, 8064 (1995).

²³Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **30**, 244 (1944).

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Ecuaciones de estado (EOS)

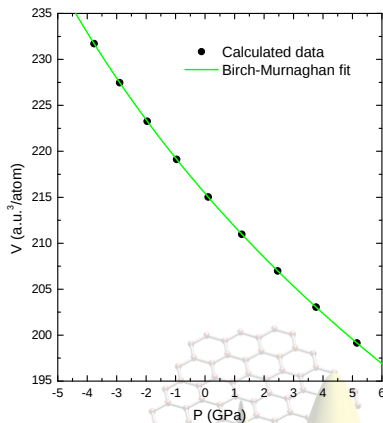
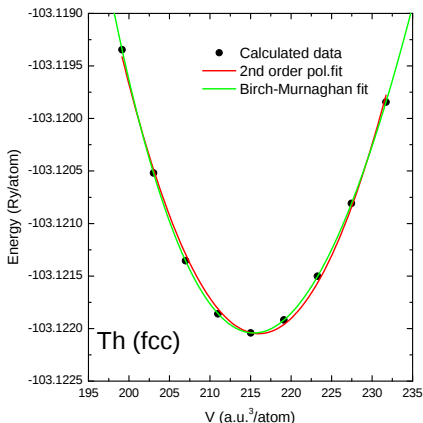
Birch-Murnaghan EOS²⁴

$$\begin{aligned} E(V) &= E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \\ p(V) &= \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \dots \\ &\quad \dots \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}. \end{aligned}$$

²⁴PR **71**, 809 (1947).

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Ecuación de estado Birch-Murnaghan



	a_0 (a.u.)	V (a.u. ³)	B_0 (GPa)
Birch-Murnaghan	9.5157	215.4091	58.0219
Exp.	9.6169	222.3576	58

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Energía total y energía de disociación

Table 9.1 Calculated structural properties of some small molecules. Lengths are given in ångströms and angles in degrees, and the results are from Daudel *et al.* (1983)

System	X–H bond length		H–X–H bond angle	
	Theory	Experiment	Theory	Experiment
H ₂	0.730	0.742		
CH ₃	1.072	1.079	120.0	120.0
CH ₄	1.082	1.085	109.5	109.5
NH ₂	1.015	1.024	108.6	103.4
NH ₃	0.991	1.012	116.1	106.7
OH	0.967	0.971		
H ₂ O	0.948	0.957	111.5	104.5
HF	0.921	0.917		

Con la información calculada de la energía total es posible calcular la **energía de disociación** de una molécula AB,

$$D_e = E(A) + E(B) - E(AB) = E(\infty) - E(R_e),$$

en donde el cálculo de esta cantidad es menos preciso que R_e dentro de la aproximación de H-F.

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Frecuencias de vibración

Si se expande la expresión de la energía en Taylor alrededor del mínimo,

$$E(R) \approx E(R_e) + \frac{k}{2}(R - R_e)^2,$$

$$k = \left. \frac{d^2 E}{dR^2} \right|_{R=R_e},$$

es posible obtener las **frecuencias de vibración** en el límite armónico,

$$\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \forall \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B},$$

siendo que las frecuencias obtenidas por H-F normalmente **sobreestiman** el valor experimental.

Table 9.2 Calculated vibrational properties of some small molecules. The frequencies are given in cm^{-1} , and the results are from Daudel *et al.* (1983)

System	Theory	Experiment
H ₂ CH ₃	4644	4405
	3321	3184
	3125	3002
	1470	1383
CH ₄	776	580
	3372	3019
	3226	2917
	1718	1534
NH ₂	1533	1306
	3676	3220
	3554	3173
	1651	1499
NH ₃	3985	3444
	3781	3336
	1814	1627
	597	950
OH H ₂ O	3955	3735
	4143	3756
	3987	3657
	1678	1595
HF	4150	4138

Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Densidad electrónica de carga

Para calcular la **densidad electrónica de carga** $\rho(\mathbf{r})$, se aplica:

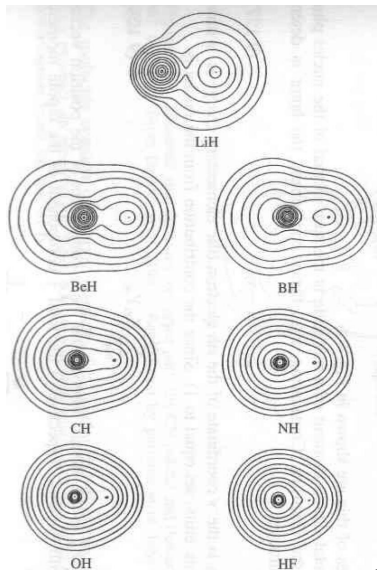
$$\hat{a}_1(i) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i),$$

$$\forall \quad \hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{a}_1(i),$$

por tanto, dentro de la aproximación de H-F, se obtiene:

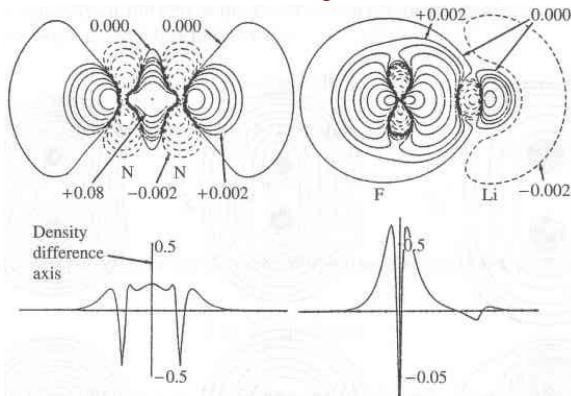
$$A = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{a}_1 | \phi_i \rangle ,$$

$$\Rightarrow \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2.$$



Método de Hartree–Fock–Roothaan

Propiedades físicas: Densidad electrónica de carga



Otra manera de describir la densidad de carga es mediante la **diferencia de densidad** $\Delta\rho(\mathbf{r})$, en función de la densidad de los átomos aislados,

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{m=1}^M \rho_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m).$$