

## Teoria do Campo Autoconsistente (SCF)

A teoria do campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF) para sistemas atômicos e moleculares, na formulação de Slater (1), se baseia no modelo seguinte: em vez de considerar todas as interações instantâneas entre os pares de elétrons do sistema, supõe-se que o potencial atuando sobre cada elétron é devido 1) aos núcleos e 2) à distribuição de carga média dos outros elétrons.

Para os átomos com camadas fechadas esta distribuição é esférica, e o modelo é de *campo central*, logo um campo atuando sobre um elétron em  $\vec{r}_i$ , depende então da distribuição de carga média dos outros elétrons, que tem a seguinte forma:

$$V_{repulsão}(\vec{r}_i) = \int \Psi^* \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau \quad [1]$$

ou seja, que está definido em termos da autofunção que é justamente a variável. O problema se resolve utilizando um método iterativo: postula-se uma certa distribuição eletrônica que permite calcular o potencial aproximado, constrói-se então o Hamiltoniano aproximado e acham-se as suas soluções. A nova  $\Psi$  é supostamente melhor que a primeira; o campo construído a partir dela dá origem a um novo  $H$  cujas soluções dão origem a um novo campo, e o processo se repete *até que o campo seja autoconsistente*, ou seja, até que o potencial calculado em duas interações consecutivas seja constante, dentro da margem de precisão pré estabelecida.

A teoria SCF, nesta formulação conduz às equações de Hartree-Fock-Slater, que são a base de métodos usadas especialmente em física do estado sólido, e popularizadas em química.

Existem porém várias teorias SCF: a que os químicos usam geralmente é a de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) (2), que é uma forma aproximada da teoria de Hartree-Fock (HF). Ambas as teorias se baseiam num modelo puramente matemático: para o caso de sistemas de camadas fechadas, consiste em representar o estado do sistema por uma função  $\Psi$  escrita como um único determinante de Slater em termos de um conjunto de funções de base monoelétrônicas  $\{\Psi_i\}$ , sendo que as funções  $\Psi_i$  são otimizadas utilizando o princípio variacional. No *modelo de HF*, as  $\Psi_i$  são variadas *sem restrições*, as equações são resolvidas numericamente, e as soluções são os *orbitais de Hartree-*

*Fock*,  $\Psi_i^{(HF)}$ : a energia calculada formado um determinante de Slater com estes orbitais, é a energia mínima que é possível conseguir com uma função de onda deste tipo.

Na prática, as variações efetuadas em  $\{\Psi_i\}$  estão em vários sentidos, e os orbitais  $\Psi_i^{(HF)}$  não são estritamente calculados. No *modelo de HFR*, as equações não são resolvidas numericamente, e os orbitais são expandidos como combinações lineares de funções de certos conjuntos *finitos*,  $\{\Psi_\mu\}$ , que podem ser funções gaussianas, orbitais atômicas, etc.:

$$\Psi_i^{(HFR)} = \sum_{\mu}^m c_{\mu}^{(i)} \Psi_{\mu} \quad [2]$$

onde  $m$  é a dimensão do conjunto de base  $\{\Psi_{\mu}\}$ . Os orbitais  $\Psi_i^{(HFR)}$  são aproximações aos  $\Psi_i^{(HF)}$ :

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \Psi_i^{(HFR)} = \Psi_i^{(HF)} \quad [3]$$

No caso de moléculas, os orbitais moleculares (MO) são expandidos como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), e o modelo chama-se de SCF-LCAO-MO. A interpretação física das equações resultantes do modelo matemático acima não é tão simples quanto a do modelo de Slater: além da interação coulombiana entre os elétrons, o potencial contém termos, chamados de *troca* ou de *permuta* (exchange) que surgem devido à antissimetria da função de onda.

## Valor médio da Energia

Dada uma função de onda  $\Psi^{Total}$  eletrônica para um sistema de  $2N$  elétrons e  $M$  núcleos, escrita como determinante de Slater em termos de um conjunto de  $2N$  spin-orbitais,

$$\Psi^{Total} = \hat{A}\{\Psi_{espacial} \times \Psi_{Spin}\} \quad [4]$$

Onde  $\hat{A}$  é o operador antissimetrizador. A expressão para o valor médio da energia é:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad [5]$$

sabendo que a função de base é antissimétrica e o operador Hamiltoniano

$$H = \sum_i^{2N} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{z_A}{r_{Ai}} \right] + \sum_{i < j}^{2N} \sum_j^{2N} \frac{1}{r_{ij}} \quad [6]$$

lembrando que este é um Hamiltoniano especial (a interação de um elétron com o restante do caroço), a Primeira parte entre colchete está constituída por *operador de um elétron*, os termos de energia cinética dos elétrons e a porção da energia potencial relativa à interação dos elétrons com os núcleos:

$$H_1 = \sum_i^{2N} h(i) \quad [7]$$

onde

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{z_A}{r_{Ai}} \quad [8]$$

Freqüentemente se utilizam aproximações nas quais os elétrons das camadas internas não são considerados individualmente; o efeito dos elétrons internos é

introduzido no Hamiltoniano  $h(1)$  o qual contém a energia potencial do caroço molecular:

$$H_1 = \sum_i^{2N} h^{\text{caroço}}(i) \quad [9]$$

a segunda parte do Hamiltoniano:

$$H_2 = \sum_{i < j}^{2N} \sum_{j}^{2N} \frac{1}{r_{ij}} \quad [10]$$

e depende de pares de elétrons.

Para calcular  $\langle E \rangle$  é conveniente escrever o operador antissimetrizador  $\hat{A}$  em termos do operador permutação,  $\hat{P}$  (umas vez que as funções de base são antissimétricas):

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad [11]$$

O fator  $(-1)^P$  vale  $\pm 1$  segundo que a permutação seja par ou ímpar, e a somatória é sobre todas as possíveis permutações de  $2N$  elementos, ou seja, que tem  $2N!$  termos. O operador  $\hat{P}$  permuta as coordenadas dos elétrons na função sobre a qual atua, assim, por exemplo:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{342} \{ \Psi_1(1)\alpha(1)\Psi_1(2)\beta(2)\Psi_2(3)\alpha(3)\Psi_2(4)\beta(4) \} = \\ = (-1)^P \{ \Psi_1(1)\alpha(1)\Psi_1(3)\beta(3)\Psi_2(4)\alpha(4)\Psi_2(2)\beta(2) \} \end{aligned} \quad [12]$$

para determinar se a permutação é par ou ímpar, compara-se os subíndices, neste caso 342, com a ordem crescente normal, 234, e obtém-se o número de transposições necessárias para transformar uma seqüência na outra. No caso considerado, transpondo o número dois em *duas* casas para a esquerda obtemos a seqüência 234; como são necessárias duas transposições, a permutação é par, e  $(-1)^P = (-1)^2 = +1$ .

Como a função  $\Psi$  [4] está normalizada, o valor médio  $\langle E \rangle$  pode ser escrito como:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2N!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \int \hat{P} \left\{ \Psi_1^*(1)\alpha(1) \dots \Psi_N^*(2N)\beta(2N) \right\} [H_1 + H_2] \hat{P}' \left\{ \Psi_1(1)\alpha(1) \dots \Psi_N(2N)\beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2N} \quad [13]$$

## O Valor médio de $H_1$

Consideramos primeiro o integral sobre  $H_1$ , que chamamos de  $\langle H_1 \rangle$ . Como os elétrons são indistinguíveis, e como  $\Psi$  é antissimétrica, as contribuições de todos os  $h(1)$  são iguais; assim:

$$\langle H_1 \rangle = \int \Psi^* \left[ \sum_i^{2N} h(i) \right] \Psi d\tau = 2N \int \Psi^* h(i) \Psi d\tau \quad [14]$$

Substituindo  $\Psi$  em [14]:

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{(2N-1)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \dots \int \hat{P} \left\{ \Psi_1^*(1)\alpha(1) \Psi_1^*(2)\beta(2) \Psi_2^*(3)\alpha(3) \dots \Psi_N^*(2N)\beta(2N) \right\} h(1) P' \left\{ \Psi_1(1)\alpha(1) \Psi_1(2)\beta(2) \Psi_2(3)\alpha(3) \dots \Psi_N(2N)\beta(2N) \right\} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_{2N} \quad [15]$$

a expressão [15] é uma soma de  $\frac{(2N!)(2N!-1)}{2}$  integrais múltiplas. É preciso analisar separadamente dois casos:

$$(1) \hat{P} \neq \hat{P}'$$

Suponhamos por exemplo que  $\hat{P}$  é a identidade, e  $\hat{P}' = \hat{P}'_{12}$ , ou seja que  $\hat{P}'$  permuta os elétrons 1 e 2. A integral múltipla correspondente é:

$$\int \dots \int \Psi_1^*(1)\alpha(1) \Psi_1^*(2)\beta(2) \dots \Psi_N^*(2N)\beta(2N) h(1) \Psi_1(2)\alpha(2) \Psi_1(1)\beta(1) \dots \Psi_N(2N)\beta(2N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2N} \\ = \int \Psi_1^*(1)\alpha(1) h(1) \Psi_1(1)\beta(1) d\tau_1 \int \Psi_1^*(2)\beta(2) \Psi_1(2)\alpha(2) d\tau_2 \int \dots \int \Psi_N^*(2N)\beta(2N) \Psi_N(2N)\beta(2N) d\tau_{2N} \quad [16]$$

O operador  $h(1)$  só depende das coordenadas espaciais do elétron 1, e não das suas coordenadas de spin; assim, a primeira integral do membro da direita da equação [16] pode ser fatorizada ainda em:

$$\int \Psi_1^*(1)h(1)\Psi_1(1)dv_1 \int \alpha^*(1)\beta(1)d\xi_1$$

e, como as funções de spin são ortogonais, a segunda integral é zero. O mesmo acontece com a integral sobre elétron 2. quanto às outras  $2N-2$  integrais, são todas de normalização, ou seja que são iguais a 1.

Um caso levemente diferente ocorre se permutamos os elétrons 1 e 3 por exemplo. Temos:

$$\begin{aligned} & \int \dots \int \Psi_1^*(1)\alpha(1)\Psi_1^*(2)\beta(2)\Psi_2^*(3)\alpha(3)\dots\Psi_N^*(2N)\beta(2N)h(1) \\ & \Psi_1(3)\alpha(3)\Psi_1(2)\beta(2)\Psi_2(1)\alpha(1)\dots\Psi_N(2N)\beta(2N)d\tau_1d\tau_2d\tau_3\dots d\tau_{2N} \\ & = \int \Psi_1^*(1)h(1)\Psi_2(1)d\tau_1 \int \alpha(1)\alpha(1)d\xi_1 \int \Psi_1^*(2)\beta(2)\Psi_1(2)\beta(2)d\tau_2 \int \Psi_2^*(3)\Psi_1(3)dv_3 \\ & \int \alpha(3)\alpha(3)d\xi_3 \int \dots \int \Psi_N^*(2N)\beta(2N)\Psi_N(2N)\beta(2N)d\tau_{2N} \end{aligned}$$

Observamos que mesmo se as integrais de spin não são zero, mas a integral

$$\int \Psi_2^*(3)\Psi_1(3)dv_3$$

se anula pois  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são ortogonais.

Assim, se  $\hat{P} \neq \hat{P}'$ , todas as integrais sobre o operador  $h(1)$  (ou, em geral, sobre qualquer operador de um elétron) são iguais a zero.

$$(2)\hat{P} = \hat{P}'$$

Obtém-se  $2N!$  integrais com  $\hat{P}$  e  $\hat{P}'$  iguais; para todas elas, o fator  $(-1)^{P+P'}$  é  $(-1)^{2P} = +1$  e diferença reside no spin-orbital associado ao elétron 1. são  $(2N-1)!$  Termos para os quais 1 está associado a um certo spin-orbital  $\Psi_i\alpha$  ou  $\Psi_j\beta$  :

$$\int \Psi_i^* \{ \beta^\alpha (1) h(1) \Psi_i \{ \beta^\alpha (1) d\tau_1 \int \dots \int \Psi_N^* (2N) \beta (2N) \Psi_N (2N) \beta (2N) d\tau_{2N}$$

$$= \int \Psi_i^* (1) h(1) \Psi_i (1) dv_1$$

pois é possível fazer  $(2N-1)!$  Permutações dos  $2N-1$  elétrons, deixando o elétron 1 associado ao spin orbital  $\Psi_i \{ \beta^\alpha$ .

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{(2N-1)!} (2N-1)! \sum_i^N 2 \int \Psi_i^* (1) h(1) \Psi_i (1) dv_1$$

$$\langle H_1 \rangle = 2 \sum_i^N h_{ii} \tag{17}$$

o fator 2 aparece devido a que o mesmo orbital  $\Psi_i$  está associado às duas funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$ .

## O Valor médio de $H_2$

O valor médio de  $\langle H_2 \rangle$  pode ser calculado de maneira análoga. Neste caso, para a função  $\Psi$  antissimétrica, a dupla soma:

$$\sum_{i < j}^{2N} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

pode ser substituída por

$$\frac{2N(2N-1)}{2} \cdot \frac{1}{r_{12}}$$

e

$$\langle H_2 \rangle = \frac{1}{2(2N-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \dots \int \hat{P} \{ \Psi_1^* (1) \alpha (1) \dots \Psi_N^* (2N) \beta (2N) \}$$

$$\frac{1}{r_{12}} \hat{P}' \{ \Psi_1 (1) \alpha (1) \dots \Psi_N (2N) \beta (2N) \} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{2N} \tag{18}$$

Consideremos separadamente os três casos seguintes  $\hat{P} = \hat{P}'$ ,  $\hat{P} \neq \hat{P}'$  em mais de dois elétrons, e  $\hat{P} \neq \hat{P}'$  em dois elétrons somente.

$$(1) \hat{P} = \hat{P}'$$

Quando  $\hat{P} = \hat{P}'$ , podemos fazer  $(2N-2)!$  Permutações nas quais os elétrons 1 e 2 estão associados aos mesmos spin-orbitais  $\Psi_i \{ \alpha \}_\beta$  e  $\Psi_j \{ \alpha \}_\beta$ . Se os dois orbitais  $\Psi_i$  e  $\Psi_j$  são diferentes ( $i \neq j$ ), estes podem estar associados a quatro possíveis combinações das funções de spin:  $\alpha(1)\alpha(2)$ ;  $\beta(1)\beta(2)$ ;  $\alpha(1)\beta(2)$ ;  $\beta(1)\alpha(2)$ , e para cada integral

$$\mathbf{J}_{ij} \equiv \int \Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1)\Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [19]$$

Há 4  $(2N-2)!$  Termos. O integral  $\mathbf{J}_{ij}$  é chamada de *integral de Coulomb*.

**Aa**, se  $i=j$ , ou seja, se as funções espaciais do dois elétrons são as mesmas, as funções de spin devem ser diferentes, sendo que as duas possibilidades são:  $\alpha(1)\beta(2)$ ;  $\beta(1)\alpha(2)$ .

$$\mathbf{J}_{ii} \equiv \int \Psi_i^*(1)\Psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1)\Psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [20]$$

(2)  $\hat{P} \neq \hat{P}'$  em mais de dois elétrons

Se  $\hat{P}$  difere de  $\hat{P}'$  em mais de dois elétrons, é fácil demonstrar que as integrais valem zero.

(3)  $\hat{P} \neq \hat{P}'$  em dois elétrons

Se  $\hat{P}$  difere de  $\hat{P}'$  em só dois elétrons, porém as funções têm apenas dois spin-orbitais invertidos (ou seja duas fileiras no determinante de Slater de uma das  $\psi$ ). Novamente é preciso considerar vários casos:

(i) se ambos spin-orbitais tem a mesma parte espacial,  $\Psi_i = \Psi_j$ , a integral é do tipo

$$\int \Psi_i^*(1)\alpha(1)\Psi_i^*(2)\beta(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1)\beta(1)\Psi_i(2)\alpha(1) d\tau_1 d\tau_2$$

que é igual a zero porque as funções de spin são ortogonais.

(ii) se as partes espaciais são diferentes, e os spin também,

$$\int \Psi_i^*(1)\alpha(1)\Psi_j^*(2)\beta(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(1)\beta(1)\Psi_i(2)\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2$$

a qual também é igual a zero por causa da ortogonalidade das funções de spin.

(iii) se as partes espaciais são diferentes mas as de spin são iguais, a integral é, por exemplo

$$\int \Psi_i^*(1)\alpha(1)\Psi_j^*(2)\alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(1)\alpha(1)\Psi_i(2)\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [21]$$

que se reduz a

$$\mathbf{K}_{ij} \equiv \int \Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2)\alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(1)\Psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [22]$$

a integral  $\mathbf{K}_{ij}$  se denomina integral de troca (exchange). Se aos orbitais  $\Psi_i$  e  $\Psi_j$  da equação [22] se associam funções de spin  $\beta$ , o resultado será o mesmo. Ainda para cada par de orbitais  $(\Psi_i, \Psi_j)$  há  $2(2N-2)$  permutações dos outros spin-orbitais. Assim, a contribuição de cada par  $(\Psi_i, \Psi_j)$  à energia total devido às integrais de troca é de  $2(2N-2)\mathbf{K}_{ij}$ . Finalmente, voltando à equação [18] temos:

$$\langle H_2 \rangle = \sum_i^N \mathbf{J}_{ii} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \quad [23]$$

Os  $\mathbf{K}_{ij}$  aparecem negativos porque correspondem à uma permutação ímpar.

## Cálculo da Energia Média

Juntando os dois valores médios [17] e [23] temos:

$$\langle E \rangle = 2 \sum_i^N h_{ii} \sum_i^N \mathbf{J}_{ii} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \quad [24]$$

esta expressão pode ser simplificada observando que

$$\mathbf{J}_{ii} = \mathbf{K}_{ii} = \int \Psi_i^*(1) \Psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

de modo que

$$\langle E \rangle = 2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N \sum_j^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \quad [25]$$

Cada termo da primeira somatória na equação [25],  $2h_{ii}$ , corresponde à integração entre um elétron no orbital  $\Psi_i$  e o núcleo; o fator 2 é devido a que dois elétrons ocupam cada orbital  $\Psi_i$ . Os termos

$$\sum_j^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij})$$

representam a repulsão entre um elétron no orbital  $\Psi_i$  e os outros elétrons. É interessante definir um conjunto de *energias orbitais*  $E_i$  para um elétron ocupando o orbital  $\Psi_i$

$$E_i = h_{ii} + \sum_j^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \quad [26]$$

Se fizermos a soma destas orbitais sobre todos os elétrons do sistema, teremos:

$$2 \sum_i^N E_i = 2 \sum_i^N h_{ii} + 2 \sum_i^N \sum_j^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \quad [27]$$

comparando es expressão co a da energia total  $\langle E \rangle$  da equação [25], observamos que

$$\langle E \rangle = 2 \sum_i^N E_i + \sum_i^N \sum_j^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \quad [28]$$

o qual é facilmente justificado já que na energia total, a repulsão entre cada par de elétrons em  $\Psi_i$  e  $\Psi_j$  deve ser contada só uma vez.

## As Equações de Hatree-Fock

Na seção anterior vimos que, dada uma função de onda aproximada, escrita como um determinante de Slater em termos de um conjunto de funções de um elétron  $\{\Psi_i\}$ , a expressão geral para a energia do sistema é:

$$E = 2 \sum_i^N h_{ii} + 2 \sum_i^N \sum_j^N (2\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij})$$

podemos aplicar o método variacional para achar as melhores funções de base  $\Psi_i$ , isto é, aquelas tais que se formamos  $\Psi$  como um único determinante de Slater na base das  $\Psi_i$ , a energia é mínima:

$$\delta E = 0$$

A variação do conjunto  $\{\Psi_i\}$  porém está sujeita à restrição de que continue sendo um conjunto ortonormal

$$S_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases}$$

ou seja, que:

$$\delta S_{ij} = 0$$

O método que permite variar  $E$  mantendo a ortonormalidade da base é um método matemático bem conhecido, o dos *multiplicadores de Lagrange*. Formamos um função  $G$ :

$$G = \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij}$$

onde os  $\lambda_{ij}$  são os multiplicadores de Lagrange, por enquanto, parâmetros indeterminados, e procuramos o mínimo na função  $G$ :

$$\delta G = \delta E - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \delta S_{ij} = 0$$

Substituindo  $E$  por seu valor (equação [25])

$$2 \sum_i \delta h_{ii} + \sum_i \sum_j^N (2\delta \mathbf{J}_{ij} - \delta \mathbf{K}_{ij}) - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \delta S_{ij} = 0 \quad [29]$$

Os termos da primeira soma na equação anterior:

$$\delta h_{ii} = \delta \int \Psi_i^*(1) h(1) \Psi_i(1) d\tau_1 = \int (\delta \Psi_i^*(1) h(1) \Psi_i(1) d\tau_1 + \int \Psi_i^*(1) h(1) (\delta \Psi_i(1)) d\tau_1$$

podem ser reescritos como:

$$\delta h_{ii} = \int (\delta \Psi_i^*(1) h(1) \Psi_i(1) d\tau_1 + \text{complexo conjugado}$$

Analogamente:

$$\delta \mathbf{J}_{ij} = \int (\delta \Psi_i^*(1)) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 + \int \Psi_i^*(1) (\delta \Psi_j^*(2)) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 + c.c.$$

ou utilizando o *operador integral de Coulomb*:

$$\hat{\mathbf{J}}_j(1) \equiv \int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(2) d\tau_2 \quad [30]$$

$$\delta \mathbf{J}_{ij} = \int (\delta \Psi_i^*(1)) \hat{\mathbf{J}}_j \Psi_i(1) d\tau_1 + \int (\delta \Psi_j^*(1)) \hat{\mathbf{J}}_i \Psi_j(1) d\tau_1 + c.c.$$

Para as integrais de troca

$$\delta \mathbf{K}_{ij} = \int (\delta \Psi_i^*(1)) \hat{\mathbf{K}}_j(1) \Psi_i(1) d\tau_1 + \int (\delta \Psi_j^*(1)) \hat{\mathbf{K}}_i(1) \Psi_j(1) d\tau_1 + c.c.$$

e definimos o operador integral de troca,  $\hat{\mathbf{K}}_j(1)$ , como um operador que tem a seguinte propriedade:

$$\hat{\mathbf{K}}_j(1)\Psi_i(1) = \left\{ \int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) d\tau_2 \right\} \Psi_j(1) \quad [31]$$

Finalmente, a variação das integrais de recobrimento é dada por

$$\delta S_{ij} = \int (\delta \Psi_i^*(1)) \Psi_j(1) d\tau_1 + c.c.$$

Juntando todos os termos e pondo em evidência as diferenciais:

$$\sum_i \int (\delta \Psi_i^*(1)) \left\{ 2h(1)\Psi_i(1) + 2 \sum_j^N (2\hat{\mathbf{J}}_j(1) - \hat{\mathbf{K}}_j(1))\Psi_i(1) - \sum_j^N \lambda_{ij}\Psi_j(1) \right\} d\tau_1 + c.c. = 0$$

O fator 2 que aparece na frente da primeira soma sobre  $j$  é devido à que tanto  $\mathbf{J}_{ij}$  como  $\mathbf{J}_{ji}$  contribuem com um termo idêntico, e analogamente  $\mathbf{K}_{ij}$  e  $\mathbf{K}_{ji}$ . Como as variações das funções e dos seus complexos conjugados são independentes, cada termo da soma em  $i$  deve ser idênticamente igual a zero. Assim:

$$\left[ 2h(1) + 2 \sum_j^N (2\hat{\mathbf{J}}_j(1) - \hat{\mathbf{K}}_j(1)) \right] \Psi_i(1) - \sum_j^N \lambda_{ij}\Psi_j(1) = 0, \quad i=1,2,\dots,N$$

substituindo, por *conveniência*,

$$\lambda_{ij} \equiv 2E_{ij}$$

e dividindo tudo por dois, temos:

$$\left[ h(1) + \sum_j^N (2\hat{\mathbf{J}}_j(1) - \hat{\mathbf{K}}_j(1)) \right] \Psi_i(1) = \sum_j^N E_{ij}\Psi_j(1) = 0, \quad i=1,2,\dots,N \quad [32]$$

A Expressão contida entre os colchetes se denomina *operador de Fock*,  $\hat{F}$  :

$$\hat{F} = h(1) + \sum_j^N (2\hat{\mathbf{J}}_j(1) - \hat{\mathbf{K}}_j(1)) \quad [33]$$

temos então um conjunto de *equações diferenciais* de um *elétron*:

$$\hat{F}\Psi_i(1) = \sum_j^N E_{ij}\Psi_j(1), \quad i=1,2,\dots,N \quad [34]$$

Vemos imediatamente que se todos os  $E_{ij}$  com  $i \neq j$  fossem iguais a zero, a equação [34] seria uma equação de autovalores (devemos diagonalizar  $E_{ij}$  para adquirirmos  $E_{ii}$ ). Isto pode ser conseguido mudando-se o conjunto de base  $\{\Psi_i\}$ . Com efeito, os orbitais  $\Psi_i$  não são únicos. Qualquer combinação linear,

$$\Psi_i' = \sum_j \mathbf{T}_{ij}\Psi_j$$

também é autofunção do operador  $\hat{F}$ , se os coeficientes  $\mathbf{T}_{ij}$  (transformação unitária) são tais que:

$$\sum_k \mathbf{T}_{ik}^* \mathbf{T}_{kj} = \delta_{ij} \quad [35]$$

uma transformação que obedece o requisito [35] é uma *transformação unitária*. Em forma diferencial é

$$\mathbf{T}^+ \mathbf{T} = 1 \quad [36]$$

onde  $\mathbf{T}^+$  é a matriz *adjunta* de  $\mathbf{T}$ , ou seja a matriz transposta conjugada. A equação [34] pode ser escrita em forma matricial:

$$\hat{F}\Psi = E\Psi \quad [37]$$

Multipliquemos ambos membros desta equação por  $\mathbf{T}$  pela esquerda, e insiramos a matriz  $\mathbf{1}$ , ou, o que é equivalente, o produto  $\mathbf{T}^+ \mathbf{T}$ :

$$\mathbf{T}\hat{F}\mathbf{T}^+\mathbf{T}\Psi = \mathbf{T}E\mathbf{T}^+\mathbf{T}\Psi$$

Agrupando os fatores, temos:

$$(\mathbf{T}\hat{F}\mathbf{T}^+)\mathbf{T}\Psi = (\mathbf{T}E\mathbf{T}^+)\mathbf{T}\Psi$$

ou

$$\hat{F}'\Psi' = E'\Psi'$$

que é análoga à equação [37]. Em particular podemos escolher uma matriz  $\mathbf{T}$  tal que  $E'$  seja diagonal. Neste caso, teremos uma série de equações de autovalores.

$$\hat{F}'\Psi'_i = E_{ii}'\Psi'_i \quad i=1,2,\dots,N \quad [38]$$

para o operador  $\hat{F}'$ . É possível demonstrar que o operador  $\hat{F}'$  na base  $\{\Psi'_i\}$  é exatamente análogo ao operador  $\hat{F}$  na base  $\{\Psi_i\}$  de modo que as equações [38] *representam o mesmo problema* que as equações [34]. As equações [38] são as *equações de Hartree-Fock*, e os orbitais  $\{\Psi'_i\}$  são os *orbitais canônicos de Hartree-Fock*.

Podemos escrever a equação [38] diretamente

$$\hat{F}'\Psi'_i = E_i\Psi'_i \quad i=1,2,\dots,N$$

com

$$\hat{F} = h(1) + \sum_j (2\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j)$$

Notamos o Valor  $E_i$ :

$$E_i = \int \Psi'_i \hat{F}' \Psi'_i d\tau = F_{ii}$$

$$= \int \Psi'_i \left[ h(1) + \sum_j (2\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j) \right] \Psi'_i d\tau = h_{ii} + \sum_j (2\hat{\mathbf{J}}_{ij} - \hat{\mathbf{K}}_{ij})$$

é exatamente igual a energia total  $E_i$  definida pela equação [26]. Estas são chamadas de potencial de Kooopmans ou potenciais verticais.

A resolução das equações de Hartree-Fock se faz da maneira seguinte. Como o operador de Fock,  $\hat{F}$ , contém os operadores integrais  $\hat{\mathbf{J}}_j$  e  $\hat{\mathbf{K}}_j$  definidos em termos de um conjunto de orbitais de base  $\{\Psi_i\}$ , inicia-se o processo *postulando* uma forma para o conjunto  $\{\Psi_i\}$ : por exemplo, os  $\Psi_i^{(0)}$  podem ser autofunções do operador  $\hat{h}(1)$

$$\hat{h}(1)\Psi_i^{(0)}(1) = E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)}$$

com essas funções calcula-se o operador de Fock e resolvem-se as equações de Hartree-Fock. As soluções  $\{\Psi_i^{(1)}\}$  formam um novo conjunto de base no qual pode se definir novamente o operador de Fock. O processo continua até que os orbitais permaneçam invariantes sob novas iterações, dentro da margem de precisão requerida. Se os  $\Psi_i^{(0)}(1)$  estão bem escolhidos geralmente o processo converge.

É interessante discutir o significado físico do operador de Fock: ele representa um Hamiltoniano efetivo de um elétron tal que a energia potencial do campo no qual o elétron se encontra é constituída das seguintes partes:

- (1) A energia de interação com os núcleos
- (2) A energia de repulsão com todos os elétrons de *spin oposto* ao do elétron considerado.  $\sum_j \hat{\mathbf{J}}_j$

- (3) A energia de interação com todos os elétrons de *igual spin* ao do elétron considerado:

$$\sum_j (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j)$$

que é a interação (2) devido a que, para uma função antissimétrica, dois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital e conseqüentemente nunca estão muito perto um do outro; assim a sua energia de repulsão é menor

## Referência:

- (1) Slater, J. C. *Phys. Rev.* (1953)
- (2) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 239, 245. (1960)
- (6) Teixeira, J. J. C. D., *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*, Fundação Calouste Gulbenkian, **1982**
- (2) Gil, V. M. S., *Orbitais em Átomos e Moléculas*, Fundação Calouste Gulbenkian, **1996**
- (1) Bunge, A. *Introdução a Química Quântica*, Edgar Blücher
- (2) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, **1991**
- (3) Peixoto, E. M. A. *Teoria Quântica*, São Paulo, **1988**
- (4) Christoffersen, R. E. *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, **1989**
- (5) Bazley, N. W. *Phys. Rev.*, **124**, 483 (1961)
- (8) Hameka, H. F. *Advanced Quantum Chemistry*, Addison-Wesley, **1965**