

## Hartree-Fock per a l'He

Considerem la funció de partícules independent per a l'estat fonamental de l'He  $\Psi(\tau_1, \tau_2) = \phi(r_1)\phi(r_2)\Sigma(\sigma_1, \sigma_2)$ , on  $\phi(r_1)\phi(r_2)$  representa la doble ocupació de l'orbital fonamental  $\phi$  i  $\Sigma(\sigma_1, \sigma_2)$  és la funció d'espín.

L'hamiltonià el podem escriure  $H(r_1, r_2) = h(r_1) + h(r_2) + V(r_1, r_2)$ , on  $h(r_i), i = 1, 2$  és un hamiltonià semblant a l'hidrogen (excepte que la càrrega nuclear ara és  $Z = 2$  en lloc de  $Z = 1$ ) i  $V(r_1, r_2)$  és el terme de repulsió Coulòmbica.

Tenint en compte el principi variacional, el valor mitjà de l'energia  $\langle E \rangle$  calculat en la forma  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  ha de ser major o igual que l'energia exacta  $E_0$ ,  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$ .

Sabem que la *correlació electrònica* impedeix que la funció de partícules independents  $\Psi(\tau_1, \tau_2)$  siga la funció d'ona exacta de l'He, per molt adient que siga l'orbital  $\phi$  que triem. Ara be, fent ús del principi variacional, podem cercar aquell orbital que fa que la funció  $\Psi(\tau_1, \tau_2)$  siga la millor funció aproximada entre totes les aproximacions de partícules independents a la funció d'ona.

Calculem  $\langle E \rangle$ , tenint en compte que  $\langle \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) | \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) \rangle = 1$ :

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \langle \phi(r_1) | \langle \phi(r_2) | (h(r_1) + h(r_2) + V(r_1, r_2)) | \phi(r_2) \rangle | \phi(r_1) \rangle \langle \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) | \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) \rangle \\
 &= \langle \phi(r_1) | [(h(r_1) + \epsilon + \langle \phi(r_2) | V(r_1, r_2) \phi(r_2) \rangle)] | \phi(r_1) \rangle \\
 &= \langle \phi(r_1) | [h(r_1) + W(\phi, r_1)] | \phi(r_1) \rangle \\
 &= \langle \phi(r_1) | F(\phi, r_1) | \phi(r_1) \rangle
 \end{aligned} \tag{1}$$

On  $F$  és un operador efectiu de la variable  $r_1$  que està perfectament determinant si coneixem  $\phi$ . És a dir, si coneguérem  $\phi$ , que no el coneixem, podríem calcular l'energia òptima de l'estat fonamental de l'àtom d'He.

Aplicarem el mètode variacional a  $\langle E \rangle_\phi$ , on hem afegit el subíndex  $\phi$  per a indicar que  $\langle E \rangle$  depèn de la funció orbital que usem. Per trobar el mínim de  $\langle E \rangle_\phi$  fem variar la funció  $\phi$ , però aquesta variació la fem restringida a que no canvie la seua norma, és a dir, restringida a que  $\langle \phi | \phi \rangle - 1 = 0$ . Per trobar aquest mínim restringit farem ús del mètode de multiplicadors de Lagrange, és a dir, derivarem  $[\langle E \rangle_\phi - \epsilon(\langle \phi | \phi \rangle - 1)]$  respecte la variable  $\phi$ , on  $\epsilon$  és el multiplicador indeterminat de Lagrange, i igualarem a zero aquesta derivada:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\langle E \rangle}{d\langle \phi |} &= \frac{d}{d\langle \phi |} \{ \langle \phi | F | \phi \rangle - \epsilon(\langle \phi | \phi \rangle - 1) \} \\
 &= F | \phi \rangle - \epsilon | \phi \rangle \\
 &= 0 \\
 &\rightarrow F | \phi \rangle = \epsilon | \phi \rangle
 \end{aligned} \tag{2}$$

És a dir, l'orbital que fa mínima l'energia és l'auto-funció de l'operador  $F$ . Però, a la vegada, per poder calcular l'operador  $F$  necessitem saber quin és l'orbital  $\phi$ . Aleshores utilitzem un mètode iteratiu simple (anomenat mètode auto-consistent o *self-consistent field method* en mecànica quàntica). És a dir, partim d'un orbital aproximat.<sup>1</sup> Anomenem  $\phi_0$  aquest orbital. Amb ell construïm  $F_0 = F(\phi_0)$  i calculem el seu autovalor que anomenem  $\epsilon_1$  la seua auto-funció  $\phi_1$  que, en general, sortirà diferent a  $\phi_0$  (Cas contrari ja hauríem acabat:  $\phi_0$  és l'orbital òptim). Amb  $\phi_1$  construïm  $F_1$ . A partir de  $F_1$  trobem  $\epsilon_2$  i  $\phi_2$ . Seguim el procés iteratiu fins la convergència, és a dir, fins que  $|\epsilon_{i+1} - \epsilon_i| < \Delta$ , on  $\Delta$  és l'error *acceptable* amb que podem calcular.

<sup>1</sup>Per exemple, com  $F = h + W$ , eq. 1, fem que  $W = 0$  i trobem les autofuncions de  $F$  sota aquesta aproximació, que sabem com fer-ho perquè són les auto-funcions del l'operador  $h$  que és semblant al d'hidrogen.