

Método de Hartree-Fock: Dois Exemplos Analiticamente Solúveis

(Hartree-Fock method: Two examples soluble analytically)

A. Antunes*, A.S. Santos*, M.F. Silva*,
R. Ragi* e V.S. Bagnato

*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369, São Carlos -SP*

Recebido em 2 de Fevereiro, 1998

Usando o conhecido Método de Hartree-Fock realizamos um cálculo analítico para dois problemas: Num primeiro problema consideramos duas partículas de spin $1/2$, interagindo por meio de uma força do tipo harmônica e no segundo abordamos o gás de elétrons livres, onde existe um fundo positivo de cargas. Esses dois exemplos foram escolhidos por serem de possíveis soluções analíticas além de apresentarem uma visão bem detalhada do método, sendo portanto adequados para uso em cursos de pós-graduação.

Using the well known Hartree-Fock Method we have considered two examples with possible analytical solution. In a first example we considered two particles of half integer spin interacting by means of a force with harmonic dependence and in the second we approached the gas of free electron with a positive charge background. Those two examples were chosen because of the possible analytical solutions besides they present a well detailed overview of the method. Those are nice examples to be applied in graduate level courses.

I Introdução

Os cursos de pós-graduação em mecânica quântica normalmente apresentam os métodos de Hartree^[1] e Hartree-Fock (HF)^[2] de uma maneira bastante formal, não dando oportunidade ao estudante de aplicá-los a exemplos que ilustram de forma clara a importância destes métodos. Aqueles alunos que por ventura terminam usando tais métodos em seus projetos de pesquisa acabam satisfazendo esta curiosidade.

Neste trabalho oferecemos dois exemplos físicos envolvendo muitos corpos, que apresentam soluções analíticas quando tratados pelo método de HF. O objetivo principal deste artigo é fornecer um material complementar para os cursos tradicionais que introduzem os estudantes aos métodos acima mencionados.

Começamos o trabalho com uma descrição sucinta do método seguido dos exemplos e suas soluções. O trabalho aqui apresentado nasceu do material ministrado no curso de Introdução à Física Atômica do Instituto de Física de São Carlos -USP.

No desenvolvimento da teoria da estrutura dos átomos, o primeiro caso tratado foi o do átomo de hidrogênio. Considerando o elétron movendo-se no po-

tencial central do núcleo (assume-se que o potencial é esfericamente simétrico, $V(r)$, ou seja, só depende da distância radial r do elétron ao núcleo), Bohr calculou o espectro dos níveis de energia do átomo de hidrogênio. Nesse cálculo, cada elétron em um nível de energia é descrito por um conjunto de números quânticos (n, l, m) . Os resultados de Bohr concordam muito bem com a fórmula empírica obtida por Rydberg para os níveis de energia do hidrogênio, $E_n = -1/(n + d)^2$.

Quando o cálculo é estendido ao próximo átomo mais simples, o átomo de hélio, o problema é mais complexo. Neste caso, os elétrons movem-se no potencial central do núcleo mas, além do potencial central de interação, há a repulsão entre os dois elétrons. Também, devido ao spin eletrônico, o Princípio de Exclusão de Pauli exige que a função de onda total dos dois elétrons seja anti-simétrica. Com isso, soluções exatas não podem ser encontradas, porém métodos aproximativos possibilitam um entendimento qualitativo e quantitativo do problema^[3].

No caso de átomos multieletrônicos, uma aproximação feita é considerar os elétrons como partículas independentes que movem-se em um potencial central

efetivo, $V_{ef}(r) = V(r) + S(r)$, onde o primeiro termo é a atração nuclear e o segundo é o efeito médio da repulsão entre os vários pares de elétrons. A média da repulsão eletrônica tem um efeito de blindagem do núcleo. Além disso, a anti-simetria da função de onda total é satisfeita escrevendo-se a mesma na forma de um determinante de Slater, o qual fornece a função de onda para o sistema de N elétrons independentes já na forma anti-simétrica.

Para calcular os níveis de energia e as funções de onda de átomos multieletrônicos, Hartree^[2] elaborou um método auto-consistente, onde aparece a interação do elétron com o núcleo e com o campo médio devido aos outros elétrons. Vamos na próxima seção descrever esta classe de métodos usados para solução de problemas multieletrônicos.

II Método de Hartree-Fock: uma breve revisão

O método de Hartree pode ser resumido como segue: consideremos um átomo que contém N prótons e N elétrons. O Hamiltoniano \hat{H} para este sistema pode ser escrito como,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N [\hat{T}_C + \hat{V}(r_C)] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \hat{V}(r_C, r_j), \quad (1)$$

sendo \hat{T}_C é a energia cinética do i -ésimo elétron, $\hat{V}(r_C)$ é o seu potencial central devido à carga nuclear, dado por,

$$\hat{V}(r_C) = -\frac{Ze^2}{r_C}, \quad (2)$$

e $\hat{V}(r_C, r_j)$ é o potencial de interação coulombiana entre os elétrons, dado por,

$$\hat{V}(r_C, r_j) = +\frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (3)$$

A Mecânica Quântica diz que, quando o Hamiltoniano total de um sistema de N partículas é a soma de operadores independentes, a função de onda total do sistema pode ser expressa como o produto das funções de onda de cada partícula,

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N). \quad (4)$$

As funções $\phi(r_C)$, $i = 1, 2, \dots, N$ são soluções de um sistema de equações de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \hat{V}(r_j) + \hat{U}(r_j) \right] \phi_j(r_j) = E_j \phi_j(r_j), \quad (5)$$

onde Hartree substituiu a interação do elétrons j com os demais por um potencial central médio dado por,

$$\hat{U}(r_j) = \sum_{i \neq j} \int_C^* \phi(r_C) \hat{V}(r_C, r_j) \phi_C(r_C) dr_C. \quad (6)$$

O método de Hartree é dito autoconsistente, pois resolve as equações anteriores escolhendo um conjunto inicial de funções $\phi_C^{(0)}(r_C)$, observando-se que o potencial $\hat{U}(r_j)$ é definido em termos de $\phi_C(r_C)$. Resolve-se o sistema de equações obtendo-se novas funções de onda $\phi_j^{(1)}$; com estas novas funções calcula-se o novo potencial médio $\hat{U}^{(1)}(r_j)$. Com o novo potencial resolve-se o sistema de equações obtendo-se outras novas funções $\phi_j^{(2)}$ e assim por diante, até que os valores de E_j não mais variem de interação para interação.

O Método de Hartree não leva em conta a antissimetria da função de onda exigida pelo Princípio de Exclusão de Pauli, do qual resulta que a função de onda total de um sistema de férmions deve ser antissimétrica na troca de coordenadas espaciais e de spin para algum par de partículas. Fock^[4] modificou o método, permitindo a inclusão da antissimetria através do determinante de Slater^[5]. Com a introdução do princípio variacional e da antissimetria, o método de Hartree passou a ser conhecido como o Método de Hartree-Fock (HF).

As equações de Hartree-Fock são determinadas através do método variacional. A energia E_0 do estado fundamental do átomo de N elétrons é determinada através do funcional,

$$E \leq \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (7)$$

onde o Hamiltoniano H é escrito como,

$$H = \sum_{i=1}^N h_C + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (8)$$

sendo a parte da energia cinética e interação eletrônica-núcleo do i -ésimo elétron dada por,

$$h_C = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_C}^2 - \frac{Ze^2}{r_C}. \quad (9)$$

A função de onda Ψ é escrita como um determinante de Slater, que em termos das funções de onda por partículas independentes é da seguinte forma,

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} U_\alpha(q_1) \dots U_\beta(q_N), \quad (10)$$

onde \hat{P} é um operador que permuta os elementos $U_\alpha(q_1) \dots U_\beta(q_N)$, produzindo uma combinação antisimétrica entre os orbitais atômicos hidrogenóides e as coordenadas q_C representam coordenadas espaciais e de spin. As letras α, \dots, β representam um conjunto de quatro números quânticos (n, l, m_l, S) associados aos orbitais de cada elétron, sendo que $U(r_C)$ representa a parte espacial e χ é um spinor associado ao estado de spin,

$$U_\alpha(q_C) = U_{nlm_l}(r_C)\chi_{\frac{1}{2}, m_s} \quad (11)$$

Assim, substituindo a função de onda, Eq.(7), no funcional, Eq.(10), e usando a ortonormalidade dos orbitais atômicos $\langle U_\alpha | U_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$, obtêm-se as seguintes equações,

$$E[\Psi] = \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu [F_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}], \quad (12)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_C^2 - \frac{Ze^2}{r_C} \right] U_\lambda(q_C) + \left[\sum_\mu \int U_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\mu(q_j) dq_j \right] U_\lambda(q_C) - \sum_\mu \left[\int U_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\lambda(q_j) dq_j \right] U_\mu(q_C) = \varepsilon_\lambda U_\lambda(q_C), \quad (17)$$

onde a soma em μ é sobre todos os estados dos N elétrons. Este sistema de N equações integro-diferenciais é conhecido como equações de Hartree-Fock, cujas soluções fornecem o conjunto de funções $U_\lambda(q_C)$. O primeiro termo entre colchetes representa a energia cinética e a interação coulombiana com o núcleo do i -ésimo elétron. A integral no segundo colchetes, $V_\mu^d(q_C)$, representa a energia potencial média devido aos demais $N - 1$ elétrons e a integral no terceiro colchetes, $V_\mu^{ex}(q_C)$, representa um termo de exchange (não-local) que leva em conta os efeitos de intertroca de partículas entre o orbital λ com os demais $N - 1$ orbitais. Assim, as equações de Hartree-Fock podem ser escritas resumidamente como,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_C^2 - \frac{Ze^2}{r_C} + V^d(q_C) \right] U_\lambda(q_C) - \sum_\mu V_\mu^{ex}(q_C) \times U_\mu(q_C) = \varepsilon_\lambda U_\lambda(q_C). \quad (18)$$

A energia total do sistema de N elétrons é dada por:

onde:

$$I_\lambda = \langle U_\lambda(q_C) | h_C | U_\lambda(q_C) \rangle, \quad (13)$$

$$F_{\lambda\mu} = \langle U_\lambda(q_C) U_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | U_\lambda(q_C) U_\mu(q_j) \rangle, \quad (14)$$

e

$$K_{\lambda\mu} = \langle U_\lambda(q_C) U_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | U_\lambda(q_j) U_\mu(q_C) \rangle. \quad (15)$$

As equações de Hartree-Fock são obtidas minimizando este funcional, Eq.(12), sujeito ao vínculo $\langle U_\lambda | U_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$,

$$\delta E - \sum_\lambda \sum_\mu \varepsilon_{\lambda\mu} \delta \langle U_\lambda | U_\mu \rangle = 0. \quad (16)$$

Assim, obtém-se da equação variacional acima:

$$E = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda - \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu (F_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}), \quad (19)$$

onde ε_λ são, na verdade, os multiplicadores de Lagrange, e representam aproximadamente a energia de ionização do elétron λ .

O conjunto de Eqs. (18), resolvidos, fornecem as energias do sistema de N elétrons.

III Aplicações

Existem uma infinidade de aplicações do método de HF na literatura, mas na maioria das vezes essas aplicações envolvem cálculos mais elaborados, onde procedimentos iterativos normalmente numéricos são exigidos. Poucos são os problemas em que o método apresenta soluções analíticas. Por isso, nos dois exemplos que serão resolvidos a seguir, cuja solução analítica é possível nos permitir avaliar qualitativa e quantitativamente a precisão do método de HF.

III.1 Duas partículas num potencial harmônico interagindo por uma força harmônica

Como primeiro exemplo, consideremos duas partículas de spin $1/2$ interagindo por meio de forças harmônicas. Por simplicidade, vamos utilizar unidades atômicas, de modo que $\hbar = 1$, $e = 1$ e $m = 1$. As partículas interagem entre si por uma força harmônica de constante K e estão sujeitas a um potencial externo também harmônico de constante C , conforme ilustra a Fig.(1)

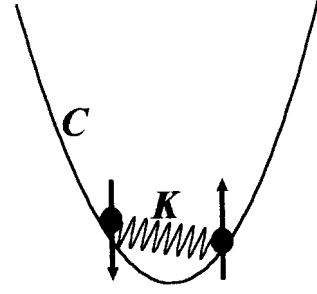


Figura 1. Representação pictórica de duas partículas de spin $1/2$ interagindo entre si por meio de uma força harmônica de constante K e sujeitas a um potencial externo de constante C .

O Hamiltoniano deste sistema é,

$$H = \frac{1}{2}(-p_1^2 + Cr_1^2) + \frac{1}{2}(-p_2^2 + Cr_2^2) + \frac{1}{2}K(r_1 - r_2)^2, \quad (20)$$

onde $\frac{1}{2}(p_C^2 + Cr_C^2)$ representa a energia cinética e potencial respectivamente do modelo e o termo $\frac{1}{2}K(r_1 - r_2)^2$ a energia de interação (potencial elástica) entre as duas partículas.

Vamos inicialmente resolver este problema sem as considerações de Hartree-Fock. Como podemos notar no Hamiltoniano, que é quadrático, o termo de interação entre as partículas acopla as coordenadas r_1 e r_2 , de maneira que descrever o sistema em termos destas coordenadas não é conveniente. Desta forma, escrevemos o Hamiltoniano em termos das coordenadas do centro de massa e das coordenadas relativas. Portanto, definimos,

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), \quad (21)$$

e

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (22)$$

Em termos destas novas coordenadas o Hamiltoniano da Eq.(20) é escrito como,

$$H = \frac{1}{2}(-\nabla_R^2 + CR^2) + \frac{1}{2}[-\nabla_r^2 + (C + 2K)r^2], \quad (23)$$

mostrando o desacoplamento entre as coordenadas R e r . Cada termo do Hamiltoniano anterior representa um oscilador harmônico em $3D$, cuja solução exata é bem conhecida. A energia do primeiro oscilador de frequência $\omega_1 = \sqrt{C}$ é dada por,

$$E_n^{(1)} = \left(n + \frac{3}{2}\right) \omega_1. \quad (24)$$

Analogamente para o segundo oscilador temos,

$$E_{n'}^{(2)} = \left(n' + \frac{3}{2}\right) \omega_2, \quad (25)$$

com frequência $\omega_2 = \sqrt{C + 2K}$.

Portanto, a energia total do estado fundamental do sistema é,

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^{(1)} + E_0^{(2)}, \\ E_0 &= \frac{3}{2} \left(\sqrt{C} + \sqrt{C + 2K} \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Por último, a função de onda para o estado fundamental em termos das coordenadas r_1 e r_2 é,

$$\Psi_0(r_1, r_2) = \left[\frac{\sqrt{C}\sqrt{C+2K}}{\pi} \right]^{3/4} \exp \left\{ -\sqrt{C} \frac{|r_1 + r_2|^2}{4} - \sqrt{C+2K} \frac{|r_1 - r_2|^2}{4} \right\}. \quad (27)$$

Agora vamos abordar o problema utilizando o método de HF. Denotemos por $\phi_1\chi_C(1)$ a função de onda da partícula 1 e por $\phi_1\chi_j(2)$ a função de onda da partícula 2. A função inicial é o determinante de Slater, ou seja,

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\chi_C(1) & \phi_1(r_2)\chi_C(2) \\ \phi_2(r_1)\chi_j(1) & \phi_2(r_2)\chi_j(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\chi_C(1)\chi_j(2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)\chi_C(1)\chi_j(2)]. \end{aligned} \quad (28)$$

O Hamiltoniano da Eq.(23) pode ser escrito como,

$$H = f_1 + f_2 + g_{12}, \quad (29)$$

sendo $f_C = \frac{1}{2} (p_C^2 + Cr_C^2)$ e $g_{12} = \frac{1}{2}K (r_1 - r_2)^2$.

Para determinar a energia do estado fundamental precisamos calcular o valor médio do Hamiltoniano da Eq.(23). Assim,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \langle \Psi | f_1 + f_2 + g_{12} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | f_1 + f_2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | g_{12} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (30)$$

Considerando que o estado fundamental do sistema pode ter duas configurações possíveis, os valores médios da Eq.(30) resultam em,

(i) as duas partículas com spin opostos:

$$\langle \Psi | f_1 + f_2 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^2 \int \phi_C^* f_C \phi_C^* d^3r_C, \quad (31)$$

e

$$\langle \Psi | g_{12} | \Psi \rangle = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \int \phi_C^* \phi_j^* g_{ij} \phi_C \phi_j d^3r_C d^3r_j.$$

(ii) as duas partículas com o mesmo spin:

$$\langle \Psi | f_1 + f_2 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^2 \int \phi_C^* f_C \phi_C d^3r_C, \quad (32)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \Psi | g_{12} | \Psi \rangle &= \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \int \phi_C^* \phi_j^* g_{ij} \phi_C \phi_j d^3r_C d^3r_j - \\ &\quad \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \int \phi_C^* \phi_j^* g_{ij} \phi_j \phi_C d^3r_C d^3r_j. \end{aligned} \quad (33)$$

Portanto, podemos escrever o resultado final como,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^2 \int \phi_C^* f_C \phi_C d^3r_C + \\ &\quad \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \left[\int \phi_C^* \phi_j^* g_{ij} \phi_C \phi_j d^3r_C d^3r_j - \right. \\ &\quad \left. \delta_{m_{S_i}, m_{S_j}} \int \phi_C^* \phi_j^* g_{ij} \phi_j \phi_C d^3r_C d^3r_j \right], \end{aligned} \quad (34)$$

onde a função δ possibilita a inclusão dos dois estados.

Cabe ressaltar que estes termos são facilmente identificados como sendo o termo direto e o de troca no método de HF que estudamos anteriormente. Reescrevendo a Eq.(34) em uma forma mais conveniente obtemos,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^2 \left\{ \int \phi_C^* \left[f_C \phi_C + \sum_{j \neq i}^2 \phi_j^* g_{ij} \times (\phi_C \phi_j - \delta_{m_{S_1}, m_{S_2}} \phi_j \phi_C) dr_j \right] dr_C \right\}. \quad (35)$$

Agora vamos minimizar o valor médio da energia dada pela Eq.(34). Para isso é conveniente usarmos os multiplicadores de Lagrange, que é um método alternativo no cálculo de pontos extremos de funções (ou funcionais) sujeitas a determinados vínculos entre as variáveis. O vínculo existente no nosso caso é a ortonormalidade das funções ϕ ,

$$\langle \phi_C | \phi_j \rangle = \int \phi_C^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}. \quad (36)$$

Assim, temos que resolver a equação,

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij} \delta \langle \phi_C | \phi_j \rangle = 0, \quad (37)$$

onde λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange.

O primeiro termo da Eq.(37) resulta em,

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^2 \left\{ \int \delta \phi_C^* \left[f_C \phi_C + \sum_{j \neq i}^2 \int \phi_j^* g_{ij} \times (\phi_C \phi_j - \delta_{m_{S_1}, m_{S_2}} \phi_j \phi_C) d^3 r_j \right] d^3 r_C \right\} + \text{um termo similar em } \delta \phi. \quad (38)$$

Para o segundo termo da Eq.(37), lembrando que $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$, obtemos,

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \lambda_{ij} \delta \langle \phi_C | \phi_j \rangle &= \sum_{i=1}^2 \lambda_{ii} \int \delta \phi_C^* \phi_C d^3 r + \\ &\sum_{i=1}^2 \lambda_{ii} \int \phi_C^* \delta \phi_C d^3 r + \delta_{m_{S_1}, m_{S_2}} \left[\sum_{i=1}^2 \lambda_{ij} \left(\int \delta \phi_C^* \phi_j d^3 r + \int \phi_C^* \delta \phi_j d^3 r \right) \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

Substituindo as Eq.(38) e (39) na Eq.(37) encontramos,

$$\begin{aligned} &\int \delta \phi_C^* \left\{ \sum_{i=1}^2 f_C \phi_C + \left[\sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \int g_{ij} |\phi_j|^2 d^3 r_j \right] \phi_C - \right. \\ &\left. \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \delta_{m_{S_C}, m_{S_j}} \left[\int g_{ij} \phi_j^* \phi_C d^3 r_j - \lambda_{ij} \right] \phi_j \right\} + \text{um termo} \\ &\text{similar em } \delta \phi_C = 0. \end{aligned} \quad (40)$$

Esta condição é satisfeita se, e somente se, os termos entre chaves forem identicamente nulos. Igualando a zero estes termos obtemos,

$$\begin{aligned} &f_C \phi_C + \left[\sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \int g_{ij} |\phi_j|^2 d^3 r_j \right] \phi_C - \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \delta_{m_{S_C}, m_{S_j}} \times \\ &\left(\int g_{ij} \phi_j^* \phi_C d^3 r_j \right) \phi_j = - \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^2 \lambda_{ij} \delta_{m_{S_C}, m_{S_j}} \phi_j. \end{aligned} \quad (41)$$

O termo do lado direito desta equação fornece $\varepsilon_C \phi_C \delta_{m_{s_C}, m_{s_j}}$ de modo que a Eq.(41) fica,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (p_C^2 + Cr_C^2) \phi_C(r_C) + \frac{1}{2} \left(\int K(r_C - r)^2 |\phi_j(r)|^2 d^3r \right) \times \\ & \phi_C(r_C) - \frac{1}{2} \delta_{m_{s_C}, m_{s_j}} \left(\int K(r_C - r)^2 \phi_j^*(r) \phi_C(r) d^3r \right) \phi_j(r_C) \\ & = \varepsilon_C \phi_C(r_C) . \end{aligned} \tag{42}$$

Notemos que $i \neq j$, de modo que $i = 1 \rightarrow j = 2$ e vice-versa.

A equação acima é exatamente a equação de Hartree-Fock para este problema. Poderíamos obtê-la aplicando diretamente a Eq.(17) para o caso onde a interação é $\frac{1}{2}K(r_C - r_j)^2$ ao invés de $\frac{1}{|r_C - r_j|}$.

Vamos considerar que o estado fundamental deste sistema é um estado singleto de spin. Isto equivale a dizer que as projeções m_{s_1} e m_{s_2} são opostas $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, sendo portanto $m_{s_1} \neq m_{s_2}$, anulando o termo em $\delta_{m_{s_C}, m_{s_j}}$. No estado singleto a função de onda espacial deve ser simétrica ou,

$$\phi_1(r) = \phi(r) \tag{43}$$

$$\phi_2(r) = \phi(r) \tag{44}$$

e a equação de HF, Eq.(42), toma a forma,

$$\frac{1}{2} (-\nabla^2 + Cr^2) \phi(r) + \int \frac{1}{2} K(r - r')^2 \phi^*(r') \phi(r') d^3r' = \varepsilon \phi(r). \tag{45}$$

O estado fundamental do oscilador harmônico em 3D é representado por uma gaussiana. Por isso, uma boa escolha para a função $\phi(r)$ deve ser uma gaussiana. Assim,

$$\phi(r) = Ae^{-ar^2}, \tag{46}$$

onde a constante A é determinada pela normalização como sendo,

$$A = \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{3/4}. \tag{47}$$

Substituindo esta função na Eq.(45) encontramos,

$$3a - 2a^2r^2 + \frac{1}{2}Cr^2 + \frac{1}{2}K \left(r^2 + \frac{3}{4a} \right) = \varepsilon. \tag{48}$$

Como a energia independe da posição, obtemos um sistema de duas equações e duas incógnitas a ser determinadas. Portanto,

$$-2a^2 + \frac{1}{2}C + \frac{1}{2}K = 0 \tag{49}$$

$$3a + \frac{3K}{8a} = \varepsilon. \tag{50}$$

Da primeira equação tiramos,

$$a = \frac{1}{2}(C + K)^{1/2}, \tag{51}$$

que substituída na segunda equação fornece,

$$\varepsilon = \frac{3}{4} \frac{(2C + 3K)}{(C + K)^{1/2}}. \tag{52}$$

Para a função de Hartree-Fock, Eq.(46), temos,

$$\phi_{H.F.} = \frac{(C + K)^{3/4}}{\pi^{3/2}} \exp \left[-\frac{1}{2}(C + K)^{1/2}(r_1^2 + r_2^2) \right]. \tag{53}$$

A energia do estado fundamental será,

$$E_{H.F.} = \sum_C \varepsilon_C - \{ \text{termos que se anulam devido ao spin} \}. \quad (54)$$

Como $\phi = \phi_1 = \phi_2$, teremos $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Portanto a energia para o estado fundamental do problema de acordo com método de HF será,

$$E_{H.F.} = \frac{3}{2} \frac{(2C + 3K)}{(C + K)^{1/2}}. \quad (55)$$

Comparando este valor com a Eq.(26), que representa o valor exato da energia do estado fundamental, temos,

$$\frac{E_{H.F.}}{E_0} = \frac{2C + 3K}{(C + K)^{1/2}(\sqrt{C} + \sqrt{C + 2K})}. \quad (56)$$

A Fig.(2) representa o comportamento da Eq.(56) em função de K . Para um acoplamento fraco $K \rightarrow 0$, a solução de Hartree-Fock corresponde bastante bem ao valor exato da energia. Se o sistema está fortemente acoplado ocorrem desvios, até no limite onde $K \rightarrow \infty$ e neste caso o desvio do valor exato é o maior possível.

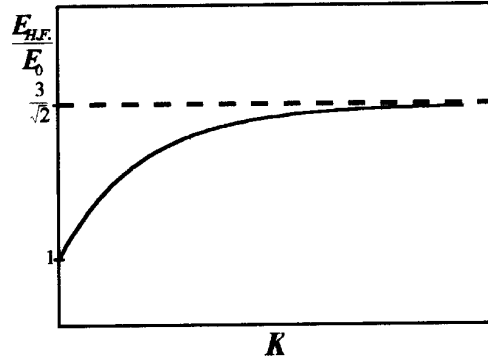


Figura 2. Comportamento da Eq.(56) em função do acoplamento K .

III.2 Gás de elétrons livres

Como um segundo exemplo de aplicação do método de HF, vamos considerar um gás de elétrons, o qual pode se movimentar livremente por uma caixa de volume V , para manter a neutralidade, consideremos um gás de fundo de cargas positivas com densidade $\frac{eN}{V}$. O gás de elétrons interage com o gás de fundo através de um termo de interação dado por

$$-e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (57)$$

com $\rho = \frac{N}{V}$.

Os elétrons podem ter spin *up* ou spin *down*, N_+ ou N_- , de modo que

$$N_+ + N_- = N. \quad (58)$$

Podemos chamar de $U_C^+ \alpha$ ($U_C^- \beta$) as funções de onda que descrevem os elétrons com spin *up* (α) ou *down* (β), sendo sua U_C^\pm a parte espacial. Vamos então escrever a equação de HF para as funções U_C^\pm , e lembrar que cada função U_C está descrevendo o i -ésimo elétron, de forma que teremos portanto N funções (Eq.(18)).

A equação de HF para cada U_C^\pm é

$$\begin{aligned} & \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 U_C^\pm(\mathbf{r}_C) - e^2 \left(\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) U_C^\pm(\mathbf{r}_C) + \\ & e^2 \left[\sum_{j=1}^{N^+} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{|U_j^+(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \right] U_C^\pm(\mathbf{r}_C) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & e^2 \left[\sum_{j=1}^{N^-} \int_V d^3 \mathbf{r}' \frac{|U_j^-(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \right] U_C^\pm(\mathbf{r}_C) - \\
 & e^2 \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N^\pm} \int_V d^3 \mathbf{r}' \frac{U_j^\pm(\mathbf{r}') U_C^\pm(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \right] U_j^\pm(\mathbf{r}_C) \\
 & = \mathcal{E}_C^\pm U_C^\pm(\mathbf{r}_C).
 \end{aligned} \tag{59}$$

O primeiro termo desta equação refere-se a energia cinética, o segundo termo representa a interação do gás de elétrons com o gás de fundo; o terceiro e o quarto termos mostra a interação direta dos elétrons *up* e *down* respectivamente; e por fim o último termo é o termo de troca.

Por se tratar de partículas livres vamos considerar

$$U_j^\pm(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_j \mathbf{r}}, \tag{60}$$

e com isto podemos calcular os termos diretos e de troca. O termo direto pode ser escrito como

$$V(\mathbf{r}_C) = - \int U^+(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int U^-(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \tag{61}$$

onde

$$\begin{aligned}
 U^\pm(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}') &= -e^2 \left[\sum_{j=1}^{N^\pm} \frac{U_j^\pm(\mathbf{r}') U_j^\pm(\mathbf{r}_C)}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \right] \\
 &= \frac{-e^2}{V} \left[\sum_{i=1}^{N^\pm} \frac{e^{i\mathbf{k}_C(\mathbf{r}_C - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \right].
 \end{aligned} \tag{62}$$

Usando o mesmo procedimento de Bethe e Jackiw [7], podemos escrever

$$U^\pm(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}') = \frac{-e^2}{(2\pi)^3} \int_0^{K_F^\pm} \frac{e^{i\mathbf{k}_C(\mathbf{r}_C - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{k}, \tag{63}$$

onde K_F^\pm é o momentum de Fermi para os elétrons [6]. Chamando $R_C = |\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|$, podemos realizar a integração e obter

$$U^\pm(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}') = \frac{-e^2}{2\pi^2} \frac{1}{R_C^4} [\sin(K_F^\pm R_C) - K_F^\pm R_C \cos(K_F^\pm R_C)]. \tag{64}$$

Definindo

$$\rho_\pm = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{R_C^3} [\sin(K_F^\pm R_C) - K_F^\pm R_C \cos(K_F^\pm R_C)], \tag{65}$$

temos que os termos de interação direta tem a forma

$$\begin{aligned}
 I_\pm &= \int_V U^\pm(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}') U_C(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
 &= -e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\pm U_C^\pm(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \\
 &= -e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\pm(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \frac{U_C^\pm(\mathbf{r}')}{U_C^\pm(\mathbf{r}_C)} U_C^\pm(\mathbf{r}_C),
 \end{aligned} \tag{66}$$

e chamando

$$\theta^\pm = -e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_\pm(\mathbf{r}_C, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \frac{U_C^\pm(\mathbf{r}')}{U_C^\pm(\mathbf{r}_C)} \tag{67}$$

ficamos com

$$I_\pm = \theta^\pm U_C^\pm(\mathbf{r}_C), \tag{68}$$

onde θ^\pm é uma função cujo valor é

$$\theta^\pm = -e^2 \frac{2}{\pi} K_F^\pm \mathbf{F}(\eta_C^\pm). \quad (69)$$

De acordo ainda com a Ref.[7]

$$\eta_C^\pm = \frac{\mathbf{k}_C}{K_F^\pm}$$

e

$$\mathbf{F}(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \log\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right), \quad (70)$$

de modo que

$$I_\pm = -e^2 \frac{2}{\pi} K_F^\pm \mathbf{F}(\eta_C^\pm) \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C), \quad (71)$$

que corresponde à parte de interação direta na equação de HF.

Por outro lado, como a parte cinética da equação de HF pode ser escrita como

$$\nabla_{\mathbf{r}_C} \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) = -\mathbf{k}_C^2 \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C), \quad (72)$$

então a equação completa de HF toma a forma

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_C^2 \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) - e^2 \left[\int \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} \right] \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) + \\ & e^2 \left[\int \frac{\rho^+}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int \frac{\rho^-}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) - \\ & e^2 \frac{2}{\pi} K_F^\pm \mathbf{F}(\eta_C^\pm) \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) \\ & = \mathcal{E}_C^\pm \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C), \end{aligned} \quad (73)$$

onde

$$\int \frac{\rho^+ + \rho^-}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' = \frac{N}{V} \int \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}'|}. \quad (74)$$

Assim, o termo em ρ^+ e ρ^- cancelam o termo de interação com o gás de fundo, sendo esta a grande vantagem do gás de elétrons neutralizado. Com o cancelamento a equação de HF passa a ser escrita como

$$\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_C^2 \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) - \frac{2e^2}{\pi} K_F^\pm \mathbf{F}(\eta_C^\pm) \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) = \mathcal{E}_C^\pm \mathcal{U}_C^\pm(\mathbf{r}_C) \quad (75)$$

de onde tiramos os auto-valores de HF

$$\mathcal{E}_C^\pm = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_C^2 - \frac{2e^2}{\pi} K_F^\pm \mathbf{F}(\eta_C^\pm), \quad (76)$$

mostrando desta forma que este problema realmente tem solução analítica.

Seguindo o tratamento de HF escrevemos a energia

$$E = \sum_{\sigma_\pm} \left\{ \sum_C \mathcal{E}_C^\sigma - \sum_{i < j} [\langle ij | g_{ij} | ij \rangle - \langle ij | g_{ij} | ji \rangle] \right\}. \quad (77)$$

Chamando

$$\begin{aligned} I_1 &= \sum_{\sigma_\pm} \sum_C \mathcal{E}_C^\sigma \\ &= \sum_{\sigma_\pm} \sum_C \left[\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_C^2 - \frac{2e^2}{\pi} K_F^\sigma \mathbf{F}(\eta_C^\sigma) \right] \\ &\approx \sum_{\sigma_\pm} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{K_F^\sigma} 4\pi \mathbf{k}^2 d\mathbf{k} - \right. \\ &\quad \left. \frac{2e^2 K_F^\sigma}{\pi} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{K_F^\sigma} 4\pi \mathbf{F}\left(\frac{\mathbf{k}}{K_F^\sigma}\right) \mathbf{k}^2 d\mathbf{k} \right\}. \end{aligned} \quad (78)$$

Após vários passos de integração chegamos em

$$I_1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{2\pi\hbar^2}{5m} (K_F^{+5} + K_F^{-5}) - 2e^2 (K_F^{+4} + K_F^{-4}) \right\}. \quad (79)$$

Por outro lado, se chamarmos

$$I_2 = \sum_{\sigma_{\pm}} \sum_{i < j} [\langle ij | g_{ij} | ij \rangle - \langle ij | g_{ij} | ji \rangle] = e^2 \sum_{i < j} \left\{ \int d\mathbf{r}_C d\mathbf{r}_j U_C^{+*}(\mathbf{r}_C) U_j^{+*}(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_j|} U_C^+(\mathbf{r}_C) U_j^+(\mathbf{r}_j) + \int d\mathbf{r}_C d\mathbf{r}_j U_C^{-*}(\mathbf{r}_C) U_j^{-*}(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_j|} U_C^-(\mathbf{r}_C) U_j^-(\mathbf{r}_j) - \int d\mathbf{r}_C d\mathbf{r}_j U_C^{+*}(\mathbf{r}_j) U_j^{+*}(\mathbf{r}_C) \frac{1}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_j|} U_C^+(\mathbf{r}_C) U_j^+(\mathbf{r}_j) - \int d\mathbf{r}_C d\mathbf{r}_j U_C^{-*}(\mathbf{r}_j) U_j^{-*}(\mathbf{r}_C) \frac{1}{|\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_j|} U_C^-(\mathbf{r}_C) U_j^-(\mathbf{r}_j) \right\}.$$

e se usarmos

$$U_C^{\pm}(\mathbf{r}_C) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_C \mathbf{r}_C}, \quad (80)$$

obtemos

$$I_2 = -\frac{V}{(2\pi)^3} e^2 (K_F^{+4} + K_F^{-4}). \quad (81)$$

Assim, a energia do sistema é

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{2\pi\hbar^2}{5m} (K_F^{+5} + K_F^{-5}) - e^2 (K_F^{+4} + K_F^{-4}) \right\}, \quad (82)$$

que apresenta explicitamente uma dependência com o momento de Fermi K_F , o qual se relaciona com a densidade ρ da seguinte forma,

$$K_F = (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}. \quad (83)$$

Este resultado é exatamente aquele obtido para o gás livre. Como vemos este é um outro exemplo em que a aplicação do método pode ser obtida de forma analítica.

IV Conclusão

A grande maioria dos exemplos para a solução de átomos usando o método de HF levam a sistemas de equações somente solúveis por métodos numéricos. No entanto, entre as muitas aplicações interessantes do método escolhemos dois casos em particular, já conhecidos, cuja solução é analítica. Primeiramente utilizamos o método de HF para o caso da interação entre spins por meio de uma força harmônica e posteriormente para o caso de um sistema de gás de elétrons. Em ambos os casos os resultados encontrados a partir da aplicação do método de HF leva aos mesmos resultados obtidos por métodos exatos. Esperamos que estes exemplos possam

ser utilizados em cursos básicos que tratam deste tema.

(*) Alunos do curso de "Introdução à Física Atômica" da pós-graduação do IFSC, dentro do qual estes exemplos foram considerados.

References

- [1] S. M. Blinder, "Basic Concepts of Self-Consistent-field Theory". American Journal of Physics, 33 n^o 6 (1965).
- [2] Hartree, D.R. "The Calculation of Atomic Structure" Wiley, N.Y. -1957.
- [3] H.F. da Silva e V. S. Bagnato, "Obtenção do espectro de energia para estados simétricos do átomo de He: o uso mais amplo do método variacional", RBEF, vol. 20, n^o 1, pp. 95-98, março 1998.

- [4] Fock, V.A. Z. Physik **98**, 145 (1935)
- [5] Slater, J.C. "Quantum Theory of Atomic Structure" McGraw-Hill, NY (1972).
- [6] Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics", sixth edition.
- [7] H. Bethe e R. Jackiw no livro "Intermediate Quantum Mechanics", cap. 5.