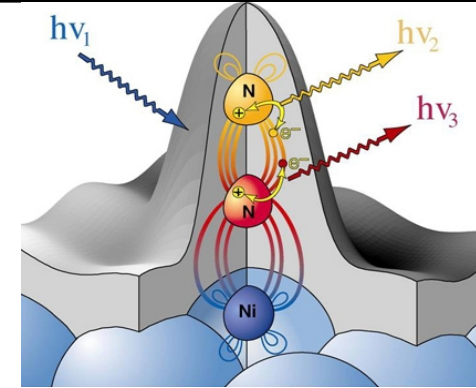
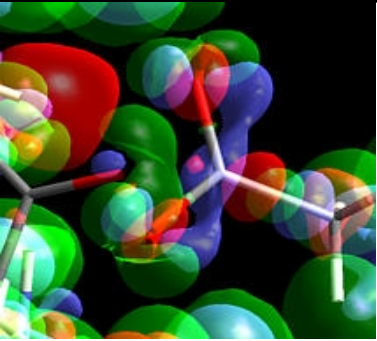


FF-296: Teoria do Funcional da Densidade I



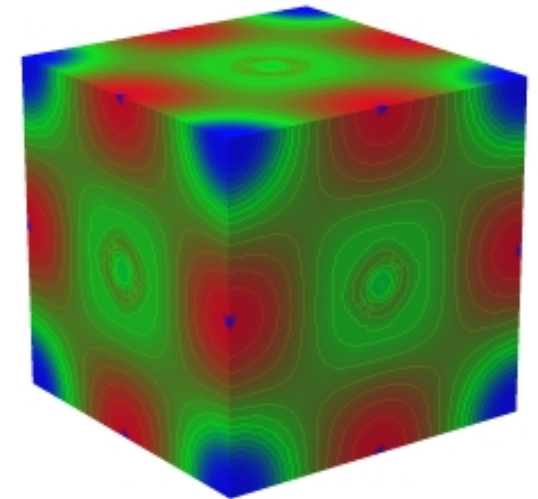
Prof. Dr. Ronaldo Rodrigues Pelá

Sala 2602A-1

Ramal 5785

rrpela@ita.br

www.ief.ita.br/~rrpela



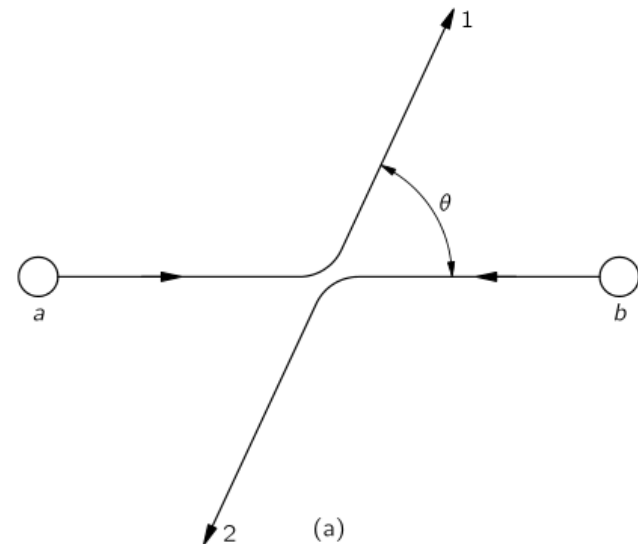
Tema de hoje: Problema de 2 elétrons

- Férmions
- Hartree-Fock
 - Troca
 - Correlação

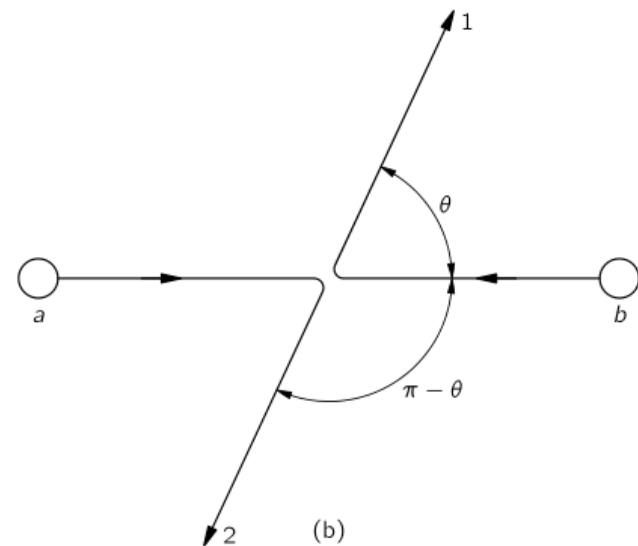
Férmions

■ Partículas idênticas

- Considere um experimento de interferência entre feixes de partículas (em colisão)
- Dois detectores captam as partículas espalhadas
- Se as partículas forem idênticas, não há como determinar se ocorreu a ou b



Situação a



Situação b

Férmions

- Partículas idênticas

- Fisicamente, isto implica que

$$|\psi(1, 2)| = |\psi(2, 1)|$$

- Ou seja, permutar as partículas apenas introduz uma fase na função de onda

$$\psi(2, 1) = e^{i\alpha} \psi(1, 2)$$

- Fazendo uma nova permutação

$$\psi(1, 2) = e^{i\alpha} \psi(2, 1) = e^{2i\alpha} \psi(1, 2)$$

$$e^{2i\alpha} = 1 \qquad e^{i\alpha} = \pm 1$$

$$\psi(2, 1) = \pm \psi(1, 2)$$

Férmions

■ Operador de permutação

- O que fizemos antes, pode ser expresso matematicamente pelo operador de permutação

$$\hat{P}_{ij}\psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

- É evidente que $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{I}$
- O que implica que este operador tem somente dois autovalores: 1 e -1
 - Autofunções associadas a 1: simétricas (em relação a uma permutação entre partículas)
 - Autofunções associadas a -1 : anti-simétricas (em relação a uma permutação entre partículas)

Férmions

- Permutação e autovetores do Hamiltoniano

- Considere um Hamiltoniano típico de N partículas

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^N v_{ext}(\vec{r}_k) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_m|}$$

- Dada a simetria deste Hamiltoniano, é fácil ver que

$$\hat{H} \hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ij} \hat{H}$$

- Ou seja, o Hamiltoniano comuta com o operador de permutação
- Pela álgebra linear, sabemos que os autovetores de H e P serão comuns
 - Ou seja, os autoestados são ou simétricos ou anti-simétricos em relação à permutação entre partículas

Férmions

- Postulado da simetrização

- A função de onda de N partículas deve obedecer

$$\psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = \pm \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$

- No caso de férmions (sistemas com *spin* semi-inteiro), as funções de onda são sempre anti-simétricas
 - Obedecem à estatística de Fermi-Dirac e ao princípio de exclusão de Pauli
- No caso de bósons (sistemas com *spin* inteiro), as funções de onda são sempre simétricas
 - Obedecem à estatística de Bose-Einstein

Hartree-Fock

- O problema de dois elétrons
 - O Hamiltoniano tem os seguintes termos

- Energia cinética $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2$

ou escrevendo de outro modo

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right)$$

- Energia potencial de interação elétron-vizinhança

$$\hat{V}_{ext} = v_{ext}(\vec{r}_1) + v_{ext}(\vec{r}_2)$$

- Energia de repulsão elétron-elétron

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Hartree-Fock

- Para resolver o problema de dois elétrons, podemos aplicar o método variacional

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad \int d^3 r_1 d^3 r_2 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = 1$$

- Ou então, resolver a equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + v_{ext}(\vec{r}_1) + v_{ext}(\vec{r}_2) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

- Vejamos um exemplo

Hartree-Fock

- Átomo de Hélio 1D: formulando o problema
 - No caso de um problema 1D, sabemos que o Hamiltoniano é

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2} \right) - Z\delta(x_1) - Z\delta(x_2) + \delta(x_1 - x_2)$$

Nota: a interação eletrostática que tem a forma 3D do tipo $1/r$ foi substituída por funções deltas no caso 1D – é o que já vínhamos fazendo nas aulas anteriores

Hartree-Fock

- Átomo de Hélio:
 - Vejamos, primeiro, os resultados experimentais
 - $-79,005151042$ eV (de acordo com o NIST)
 - Em Hartree: $-2,903384694$ H
 - <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/ie.pl>
 - No caso de um átomo de He 1D, a energia é
 - $-3,154$ H (ou $-85,82$ eV)

Hartree-Fock

- Átomo de Hélio:
 - Resultados teóricos mais antigos

wavefunction	parameters	energy
$e^{-Z(r_1+r_2)}$	$Z = 2$	-2.75
$e^{-\alpha(r_1+r_2)}$	$\alpha = 1.6875$	-2.84765
$\psi(r_1)\psi(r_2)$	best $\psi(r)$	-2.86168
$e^{-\alpha(r_1+r_2)}(1 + c r_{12})$	best α, c	-2.89112
Hylleraas (1929)	10 parameters	-2.90363
Pekeris (1959)	1078 parameters	-2.90372

Hartree-Fock

- Átomo de Hélio:
- Resultados teóricos mais recentes
 - H. Nakashima, H. Nakatsuji. J. Chem. Phys. 127, 224104 (2007)

Year	Ref.	Type	Energy (a.u.)
1929	Hylleraas (Ref. 2)	Hylleraas (three terms)	−2.902 43
1957	Kinoshita (Ref. 6)	Kinoshita type	−2.903 722 5
1966	Frankowski and Pekeris (Ref. 7)	Logarithm	−2.903 724 377 032 6
1994	Thakkar and Koga (Ref. 8)	Half-integer	−2.903 724 377 034 114 4
1998	Goldman (Ref. 9)	Polynomial	−2.903 724 377 034 119 594
1999	Drake (Ref. 10)	Double exponent	−2.903 724 377 034 119 596
2002	Sims and Hagstrom (Ref. 12)	Hylleraas-CI	−2.903 724 377 034 119 598 29 99
2002	Drake <i>et al.</i> (Ref. 11)	Triple exponent	−2.903 724 377 034 119 598 305
2002	Korobov (Ref. 13)	Slater geminal	−2.903 724 377 034 119 598 311 158 7
2006	Schwartz (Ref. 15)	Logarithm (ln(<i>s</i>))	−2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 440 049 5
2007	This work	ICI (new logarithm)	−2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 905 37

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: primeira aproximação

- Desprezando a interação elétron-elétron
- A nova hamiltoniana é

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2} \right) - Z\delta(x_1) - Z\delta(x_2)$$

- Neste caso, temos um problema de dois elétrons independentes (é como se fossem 2 problemas de átomos de H separados).

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: primeira aproximação

- Nesta aproximação, a função de onda é

$$\Psi(x_1, x_2) = \phi(x_1)\phi(x_2)$$

- As funções ϕ são as mesmas de um átomo de H com carga nuclear Z .

$$\phi(x) = \sqrt{Z}e^{-Z|x|}$$

- Veja que $\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \phi^2(x_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \phi^2(x_2) = 1$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \Psi^2(x_1, x_2) = 1$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: primeira aproximação

- A energia total é

$$E = 2 \left(-\frac{Z^2}{2} \right) = -Z^2$$

- No caso do He: $E = -4,000$ H
- Veja que o erro cometido é de aproximadamente 0,846 H, ou seja, 23,0 eV
 - O que é muito alto!
 - Precisamos melhorar isto!

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: com o método variacional
- Sabendo que no estado fundamental os elétrons do He se encontram num orbital do tipo s (cada um com spin contrário ao outro), tentamos uma função do tipo

$$\Psi(x_1, x_2) = \phi(x_1)\phi(x_2)$$

$$\text{Sendo: } \phi(x) = \sqrt{\alpha} e^{-\alpha|x|}$$

α : parâmetro variacional

OBS.: Note que a função de onda já está normalizada

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: com o método variacional
 - Valor esperado da energia cinética

$$\langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \Psi | \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_x^2} | \Psi \rangle$$

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [|\phi'(x_1)|^2 \phi^2(x_2) + |\phi'(x_2)|^2 \phi^2(x_1)]$$

$$\langle \hat{T} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^3 e^{-2\alpha|x_1|} dx_1$$

$$\boxed{\langle \hat{T} \rangle = \alpha^2}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: com o método variacional
- Valor esperado da energia potencial elétron-núcleo

$$\langle \hat{V}_{ext} \rangle = -Z \langle \Psi | \delta(x_1) + \delta(x_2) | \Psi \rangle$$

$$\langle \hat{V}_{ext} \rangle = -2Z\alpha$$

- Valor esperado da energia de repulsão elétron-elétron

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = \langle \Psi | \delta(x_1 - x_2) | \Psi \rangle$$

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = \int dx_1 dx_2 \phi^2(x_1) \phi^2(x_2) \delta(x_1 - x_2)$$

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \phi^2(x_1) \phi^2(x_1)$$

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = -\frac{\alpha}{2}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: com o método variacional

- Energia total

$$E = \alpha^2 - 2Z\alpha - \frac{\alpha}{2}$$

- O valor de α que minimiza a energia é

$$\alpha = Z - \frac{1}{4}$$

- E o valor mínimo da energia é (para $Z = 2$)

$$E = -\left(\frac{7}{4}\right)^2 = -3,0625 \text{ H}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: com o método variacional
 - Veja que, com o método variacional, percebemos que a carga efetiva nuclear na função orbital de cada elétron é $Z - 0,25$
 - O erro cometido é, em módulo, 0,0915 H, ou 2,49 eV
 - Erro relativo de 3,0%
 - Podemos melhorar a nossa estimativa

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Vamos resolver o nosso problema usando o método de Hartree-Fock
 - Em linhas gerais, este método transforma um problema de N corpos em N problemas de 1 corpo.

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
 - No método de Hartree-Fock, consideramos que a função de onda é dada por um determinante
 - Este é o chamado determinante de Slater
 - Neste determinante, também precisamos incluir a parte de *spin*
 - Vamos ilustrar para o caso 1D (o 3D é análogo)

$$\Psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1)\chi_1(\sigma_1) & \phi_2(x_1)\chi_2(\sigma_1) \\ \phi_1(x_2)\chi_1(\sigma_2) & \phi_2(x_2)\chi_2(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

σ : variável para descrever o estado de spin $\uparrow$ ou $\downarrow$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
 - O que é σ ?
 - É uma variável de spin, que pode, por exemplo, assumir os valores $\sigma = \uparrow$, $\sigma = \downarrow$
 - Note que, ao representarmos assim, estamos fazendo um abuso de notação

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
- E o que são as funções χ_1 e χ_2 ?
 - São funções do *spin* eletrônico
 - Exemplo

$$\chi(\sigma) = \begin{cases} 1 & \text{se } \sigma = \uparrow \\ 0 & \text{se } \sigma = \downarrow \end{cases}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- Veja que a função de onda construída a partir do determinante é anti-simétrica

$$\Psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2) = -\Psi(x_2\sigma_2, x_1\sigma_1)$$

- Note que a operação anterior equivale, no determinante, a trocar a primeira e a segunda linhas (operação que inverte o sinal do determinante)

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock

- Esta função de onda também deve ser construída de modo a ser normalizada.
- Como agora estamos trabalhando com o spin, esta exigência precisa ser melhor explicitada. Vejamos

$$\sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \int dx_1 dx_2 \Psi^2(x_1 \sigma_1, x_2 \sigma_2) = 1$$

- No caso complexo, temos de tomar o módulo ao quadrado (não o quadrado da função de onda)
- No caso do *spin*, precisamos somar para estados *spin up* e *down*.

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
- Uma condição suficiente para que a função de onda esteja normalizada é que as funções ϕ e χ também estejam
 - No nosso caso, sempre vamos exigir isto

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
- Uma nota sobre o método de HF
 - Apresentamos aqui o método *restrito* de HF
 - No método *irrestrito* (e, a rigor, mais geral), precisamos impor um determinante do tipo

$$\Psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1, \sigma_1) & \phi_2(x_1, \sigma_1) \\ \phi_1(x_2, \sigma_2) & \phi_2(x_2, \sigma_2) \end{vmatrix}$$

- Veja que acoplamos (isto é, não separamos) as coordenadas espaciais e de *spin*.

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
- Uma nota sobre o método de HF
 - Por outro lado, cada função ϕ pode ser decomposta como

$$\phi(x, \sigma) = \Phi^{\uparrow}(x)\chi^{\uparrow}(\sigma) + \Phi^{\downarrow}(x)\chi^{\downarrow}(\sigma)$$

$$\chi^{\uparrow}(\sigma) = \begin{cases} 1 & \text{se } \sigma = \uparrow \\ 0 & \text{se } \sigma = \downarrow \end{cases} \quad \chi^{\downarrow}(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{se } \sigma = \uparrow \\ 1 & \text{se } \sigma = \downarrow \end{cases}$$

- Perceba que o método de HF irrestrito é mais geral e, ao mesmo tempo, mais complicado

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Depois desta longa introdução sobre o método de HF, vejamos como aplicá-lo
 - Vamos usar um único determinante de Slater (método HF irrestrito) e procurar as funções que minimizam a energia

$$\Psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(x_1, \sigma_1)\phi_2(x_2, \sigma_2) - \phi_1(x_2, \sigma_2)\phi_2(x_1, \sigma_1)]$$

Notação compacta $\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$

Para evitar uma confusão de índices, eu fiz:

$$\begin{aligned}\alpha &= \phi_1 \\ \beta &= \phi_2\end{aligned}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Condição de normalização

$$\sum_{\sigma} \int dx \alpha^2(x, \sigma) = 1$$

$$\sum_{\sigma} \int dx \beta^2(x, \sigma) = 1$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock

- Energia cinética $\langle \hat{T} \rangle = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle$

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \hat{T} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_2^2} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock

- Energia cinética

$$\begin{aligned}\langle \hat{T} \rangle = & \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 \left[\alpha(1)\beta(2)\hat{T}_1\alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2)\hat{T}_1\beta(1)\alpha(2) \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 \left[\alpha(1)\beta(2)\hat{T}_2\alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2)\hat{T}_2\beta(1)\alpha(2) \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 \left[-\beta(1)\alpha(2)\hat{T}_1\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\hat{T}_1\beta(1)\alpha(2) \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 \left[-\beta(1)\alpha(2)\hat{T}_2\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\hat{T}_2\beta(1)\alpha(2) \right]\end{aligned}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
- Energia cinética
 - Por sorte, diversos termos anteriores são zero (vamos considerar α e β ortogonais entre si)
 - Vamos exemplificar apenas um destes termos que é nulo (os demais são análogos)

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 \alpha(1) \beta(2) \hat{T}_1 \beta(1) \alpha(2) = \sum_{\sigma_1} \int \alpha(1) dx_1 \hat{T}_1 \beta(1) \underbrace{\sum_{\sigma_2} \int dx_2 \alpha(2) \beta(2)}_{\text{É zero, pela ortogonalidade}} = 0$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- Energia cinética
 - Fazendo as devidas simplificações

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int dx [\alpha'(x\sigma)]^2 + [\beta'(x\sigma)]^2$$

OBS.: A derivada é em relação à coordenada espacial

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- Energia potencial (de atração dos núcleos)
 - De forma análoga à energia cinética

$$\langle \hat{V}_{ext} \rangle = \sum_{\sigma} \int dx [\alpha^2(x\sigma) + \beta^2(x\sigma)] v_{ext}(x)$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Energia potencial (de repulsão elétron-elétron)

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_{12} | \Psi \rangle$$

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \hat{V}_{12} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 [\alpha(1)^2 \beta^2(2) V_{12} - \alpha(1)\beta(2)\beta(1)\alpha(2) V_{12}]$$

$$\langle \hat{V}_{12} \rangle = E_{Hartree} + E_X$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - O primeiro termo da expressão anterior é conhecido como termo de Hartree. Ele representa a interação eletrostática clássica entre duas densidades eletrônicas de α^2 e β^2
 - O segundo termo é conhecido como termo de troca
 - É um termo puramente quântico
 - Ele aparece como consequência do princípio de Pauli (anti-simetrização da função de onda)

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Energia total

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int dx \left\{ [\alpha'(x\sigma)]^2 + [\beta'(x\sigma)]^2 + [\alpha^2(x\sigma) + \beta^2(x\sigma)] v_{ext}(x) \right\} \\ + \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 [\alpha(1)^2 \beta^2(2) V_{12} - \alpha(1) \beta(2) \beta(1) \alpha(2) V_{12}]$$

Devemos minimizar a energia, obedecendo às restrições

$$\sum_{\sigma} \int dx \alpha^2(x, \sigma) = 1 \qquad \sum_{\sigma} \int dx \beta^2(x, \sigma) = 1$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- Aplicando a técnica dos multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\delta E}{\delta \alpha} - 2\mu_{\alpha}\alpha = 0$$

$$\frac{\delta E}{\delta \beta} - 2\mu_{\beta}\beta = 0$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Derivadas funcionais

$$\frac{\delta E}{\delta \alpha} = -\alpha'' + 2v_{ext}\alpha + 2\alpha \sum_{\sigma_2} \int dx_2 \beta^2(2) V_{12}$$
$$- 2\alpha \sum_{\sigma_2} \int dx_2 \frac{\beta(2)\beta(1)\alpha(2)V_{12}}{\alpha(1)}$$

A outra derivada funcional é análoga

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- Equações de HF

$$-\frac{\alpha''(1)}{2} + v_{ext}(1)\alpha(1) + \alpha(1) \sum_{\sigma_2} \int dx_2 \left[\beta^2(2) - \frac{\beta(2)\beta(1)\alpha(2)}{\alpha(1)} \right] V_{12}(1, 2) = \mu_\alpha \alpha(1)$$

$$-\frac{\beta''(1)}{2} + v_{ext}(1)\beta(1) + \beta(1) \sum_{\sigma_2} \int dx_2 \left[\alpha^2(2) - \frac{\alpha(2)\alpha(1)\beta(2)}{\beta(1)} \right] V_{12}(1, 2) = \mu_\beta \beta(1)$$

São equações parecidas com a Eq. de Schrödinger, mas com termos mais complicados

A solução é obtida através de um processo auto-consistente

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
- Voltando ao caso do He-1D, vamos usar o método restrito de HF
 - Isto porque, temos um *insight* de que o estado fundamental é formado por elétrons com *spins* opostos
 - A partir disto, podemos dizer que

$$\alpha(x, \sigma) = \phi(x)\chi^{\uparrow}(\sigma) \quad \beta(x, \sigma) = \phi(x)\chi^{\downarrow}(\sigma)$$

$$\Psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2) = \phi(x_1)\phi(x_2) \frac{\chi^{\uparrow}(\sigma_1)\chi^{\downarrow}(\sigma_2) - \chi^{\uparrow}(\sigma_2)\chi^{\downarrow}(\sigma_1)}{\sqrt{2}}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
- Vejamos como ficam as equações de HF

$$\begin{aligned} & -\frac{\phi''(x_1)}{2}\chi^\uparrow(\sigma_1) + v_{ext}(x_1)\phi(x_1)\chi^\uparrow(\sigma_1) + \\ & + \phi(x_1)\chi^\uparrow(\sigma_1) \sum_{\sigma_2=\uparrow,\downarrow} \int dx_2 \phi^2(x_2) V_{12}(x_1, x_2) [\chi^\downarrow(\sigma_2)]^2 + \\ & - \phi(x_1)\chi^\downarrow(\sigma_1) \sum_{\sigma_2=\uparrow,\downarrow} \int dx_2 \phi^2(x_2) \chi^\uparrow(\sigma_2) \chi^\downarrow(\sigma_2) V_{12}(x_1, x_2) \\ & = \mu_\alpha \phi(x_1) \chi^\uparrow(\sigma_1) \end{aligned}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
 - Mas note que $\chi^\uparrow(\sigma_2)\chi^\downarrow(\sigma_2) = 0$
 - E, ainda simplificando o possível, na equação anterior

$$-\frac{\phi''(x_1)}{2} + v_{ext}(x_1)\phi(x_1) + \phi(x_1) \int dx_2 \phi^2(x_2) V_{12}(x_1, x_2) = \mu_\alpha \phi(x_1)$$

- Com o mesmo trabalho para β , chega-se à mesma equação, de onde se conclui que

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

E vamos chamar, simplesmente, de μ

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock

- Substituindo: $v_{ext}(x) = -Z\delta(x)$

$$V_{12}(x_1, x_2) = \delta(x_1 - x_2)$$

- E passando a variável da equação de x_1 para x (simplesmente):

$$-\frac{\phi''(x)}{2} - Z\delta(x)\phi(x) + \phi^3(x) = \mu\phi(x)$$

- Resolver a EDO anterior de forma numérica é um caminho (podemos substituir a função δ por uma função retangular bem estreita, por exemplo)

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- Entretanto, de um modo bem “malandro”, podemos tentar uma solução da forma

$$\phi(x) = \gamma \operatorname{cosech}(\gamma|x| + \beta)$$

- Impondo a condição de normalização

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi^2(x) &= \gamma^2 \int_0^{\infty} dx \operatorname{cosech}^2(\gamma x + \beta) + \\ &\quad + \gamma^2 \int_{-\infty}^0 dx \operatorname{cosech}^2(-\gamma x + \beta) \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \phi^2(x) = 2\gamma(\coth(\beta) - 1)$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock

- Assim: $2\gamma(\coth(\beta) - 1) = 1$

- Derivando a função

$$\phi(x) = \gamma \operatorname{cosech}(\gamma|x| + \beta) = \frac{\gamma}{\sinh(\gamma|x| + \beta)}$$

$$\phi'(x) = -\frac{\gamma^2 \operatorname{sign}(x) \cosh(\gamma|x| + \beta)}{\sinh^2(\gamma|x| + \beta)} = -\gamma^2 \operatorname{sign}(x) f(\gamma|x| + \beta)$$

Sendo a função “sinal de x ” dada por $\operatorname{sign}(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \geq 0 \\ -1 & \text{se } x < 0 \end{cases}$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock

- Derivando outra vez:

$$\phi''(x) = -\gamma^2 \text{sign}'(x) f(\gamma|x| + \beta) - \gamma^3 f'(\gamma|x| + \beta)$$

Mas: $\text{sign}'(x) = 2\delta(x)$ (é exatamente o “tamanho” da descontinuidade)

$$f'(w) = \frac{\sinh^3(w) - 2 \cosh^2(w) \sinh(w)}{\sinh^4(w)}$$

$$f'(w) = \text{cosech}(w) - 2 \coth^2(w) \text{cosech}(w)$$

onde $w = \gamma|x| + \beta$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Substituindo na EDO

$$\frac{\gamma \delta(x)}{\sinh(w)} (\gamma \coth(w) - Z) + \frac{\gamma^3 \operatorname{cosech}(w)}{2} (1 - 2 \coth^2(w)) + \\ + \gamma^3 \operatorname{cosech}^3(w) = \mu \gamma \operatorname{cosech}(w)$$

Mas: $\coth^2(w) = 1 + \operatorname{cosech}^2(w)$

→ $\frac{\gamma \delta(x)}{\sinh(w)} (\gamma \coth(w) - Z) - \frac{\gamma^3 \operatorname{cosech}(w)}{2} = \mu \gamma \operatorname{cosech}(w)$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- Para satisfazer a EDO, devemos ter que

$$\Rightarrow \mu = -\frac{\gamma^2}{2}$$

$$\Rightarrow \delta(x) (\gamma \coth(w) - Z) = 0$$

Mas, recordando que: $g(x)\delta(x) = g(0)\delta(x)$

$$\delta(x) (\gamma \coth(\beta) - Z) = 0$$

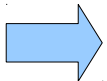
$$\Rightarrow \coth(\beta) = \frac{Z}{\gamma}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock

- Por fim, temos

$$\mu = -\frac{\gamma^2}{2} \quad \coth(\beta) = \frac{Z}{\gamma} \quad 2\gamma(\coth(\beta) - 1) = 1$$

 $\gamma = Z - \frac{1}{2}$

- Vamos, agora, obter a energia total
 - Adiantamos que ela **NÃO É** 2μ
 - Isto é, ela não é igual à soma dos autovalores

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock

- A energia é

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int dx \left\{ [\alpha'(x\sigma)]^2 + [\beta'(x\sigma)]^2 + [\alpha^2(x\sigma) + \beta^2(x\sigma)] v_{ext}(x) \right\}$$

$$+ \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int dx_1 dx_2 [\alpha(1)^2 \beta^2(2) V_{12} - \alpha(1) \beta(2) \beta(1) \alpha(2) V_{12}]$$

- Substituindo

$$E = 2\langle \phi | \hat{T}_1 | \phi \rangle + 2\langle \phi | \hat{V}_{ext} | \phi \rangle + \langle \phi_1 \phi_2 | \hat{V}_{12} | \phi_1 \phi_2 \rangle$$

Mas, das equações de HF:

$$\langle \phi | \hat{T}_1 | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{V}_{ext} | \phi \rangle + \langle \phi_1 \phi_2 | \hat{V}_{12} | \phi_1 \phi_2 \rangle = \mu$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock

- A energia é

$$E = - \left(Z - \frac{1}{2} \right)^2 - \int dx_1 dx_2 \phi^2(x_1) \phi^2(x_2) \delta(x_1 - x_2)$$

$$E = -Z^2 + Z - \frac{1}{4} - \int dx_1 \phi^4(x_1)$$

- Aplicando a identidade trigonométrica $\coth^2(w) = 1 + \operatorname{cosech}^2(w)$

$$\int dx_1 \phi^4(x_1) = \gamma^4 \int dx \coth^2(\gamma|x| - \beta) \operatorname{cosech}^2(\gamma|x| - \beta) - \underbrace{\gamma^4 \int dx \operatorname{cosech}^2(\gamma|x| + \beta)}$$

Da condição de normalização, isto vale:

$$-\gamma^2$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
 - Consultando o programa Wolfram
 - <https://www.wolframalpha.com>

$$\int dx \coth^2(\gamma x + \beta) \operatorname{cosech}^2(\gamma x + \beta) = -\frac{\coth^3(\gamma x + \beta)}{3\gamma}$$

- Separando em duas a integrais

$$\int_0^\infty dx \coth^2(\gamma x + \beta) \operatorname{cosech}^2(\gamma x + \beta) = \frac{\coth^3(\beta) - 1}{3\gamma}$$

$$\int_{-\infty}^0 dx \coth^2(-\gamma x + \beta) \operatorname{cosech}^2(-\gamma x + \beta) = \frac{\coth^3(\beta) - 1}{3\gamma}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- A energia é

$$E = -Z^2 + Z - \frac{1}{4} - \underbrace{\frac{2\gamma^3(\coth^2(\beta) - 1)}{3}}_{\text{Substituindo os resultados de } \gamma \text{ e } \beta, \text{ este termo dá}}$$

$$\frac{Z}{2} - \frac{1}{6}$$

$$E = -Z^2 + \frac{Z}{2} - \frac{1}{12}$$

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock

- Para o átomo de He ($Z = 2$)

$$E = 3,083 \text{ H}$$

- O erro cometido é, em módulo, 0,071 H, ou 1,93 eV
 - Erro relativo de 2,3%

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D: aproximação de Hartree-Fock
 - O método de HF não é exato porque a função de onda verdadeira não é dada por um determinante
 - Portanto, a energia HF não é exatamente igual à energia do estado fundamental
 - Isto acontece porque não incluímos termos do tipo $x_{12} = x_1 - x_2$ (posição relativa entre os elétrons) na função de onda
 - Assim, na função de onda que construímos os elétrons aparecem “descorrelacionados”: a posição de um não afeta a posição do outro, já que a função de onda depende apenas de x_1 e x_2 separadamente.

Hartree-Fock

- Resolvendo o átomo de Hélio 1D:
aproximação de Hartree-Fock
- O erro cometido na energia HF é conhecido como energia de correlação, sendo definida como

$$E^{corr} = E - E^{HF}$$

- No nosso caso do He-1D, a energia de correlação vale $-0,071$ H.