



Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e
Sólidos – PGF5360 e 4305360

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Método de Hartree-Fock



Para aplicarmos o formalismo de Hartree-Fock, algumas aproximações são normalmente feitas:

1. O hamiltoniano não contém operadores de spin e a função de onda de muitas partículas é um único determinante de Slater formado por estados de partícula única mutuamente ortonormais;
2. A função de onda de um elétron é escrita como um produto de uma função das coordenadas espaciais por uma de spin;
3. A função dependente das coordenadas espaciais é considerada separável em um produto de uma função radial por uma harmônica esférica;
4. A função de onda radial independe do spin do elétron, ou seja, para um determinado orbital a função radial é a mesma tanto para elétrons com spin up quanto para elétrons com spin down.

O formalismo de Hartree-Fock com os vínculos relacionados acima é chamado Hartree-Fock restrito e as equações são expressas por

$$\left\{ h_1 + V_H + V_X \right\} \phi_m(\vec{x}_1) = \varepsilon_m \phi_m(\vec{x}_1).$$



Método de Hartree-Fock: análise do termo de exchange



O termo de exchange está multiplicado pela função delta de Kronecker, indicando que a interação de exchange existe apenas entre elétrons de mesmo spin. Assim temos que para sistemas com camadas abertas, elétrons com spins diferentes estão sujeitos a termos de exchange diferentes. Em outras palavras, existirá para cada partícula um campo que depende do spin. Assim, as chamadas equações de HF com polarização de spin são equações acopladas que devem ser resolvidas autoconsistentemente e se escrevem

$$\left\{ h_1 + V_H + V_{X\uparrow} \right\} \phi_{m\uparrow}(\vec{x}_1) = \varepsilon_{m\uparrow} \phi_{m\uparrow}(\vec{x}_1);$$

$$\left\{ h_1 + V_H + V_{X\downarrow} \right\} \phi_{m\downarrow}(\vec{x}_1) = \varepsilon_{m\downarrow} \phi_{m\downarrow}(\vec{x}_1).$$

Vamos, agora, fazer algumas observações, antes de analisarmos um pouco mais o termo de exchange não local:

- (a) O autovalor ε_m coincide com a energia de ionização do elétron m , de acordo com o teorema de Koopmans;
- (b) Nas somatórias dos termos de Hartree e de exchange não excluimos o caso $m = n$ pois, quando isso ocorre, o termo de exchange cancela o de Hartree: quando $m = n$ temos a chamada auto-energia (self-energy);
- (c) Para resolvermos as equações de Hartree-Fock devemos utilizar o método autoconsistente proposto por Hartree;
- (d) Usando um único determinante de Slater não estamos levando em consideração todas as configurações possíveis que o sistema possa assumir, ou seja, sem expressar a função de onda multieletrônica como uma combinação linear de funções de onda determinantis. Essa questão é considerada no método de interação de configuração (*configuration interaction* - CI).



Método de Hartree-Fock: análise do termo de exchange

Podemos perceber que o gás de elétrons de Fermi-Dirac está presente na essência dos problemas associados a interação dos elétrons na matéria condensada e é o passo inicial para a estrutura eletrônica da matéria, governada pela combinação dos efeitos das interações entre núcleos e elétrons.



Método de Hartree-Fock: análise do termo de exchange



Ideia de um buraco de Fermi \Rightarrow ideia de funções de onda antissimetrizadas

Princípio de exclusão de Pauli \Rightarrow "regra" de que não mais do que dois elétrons podem estar no mesmo orbital e é uma propriedade da natureza que não tem absolutamente nada a ver com a carga dos elétrons.

Propriedade de antissimetria \Rightarrow como consequência os elétrons com spin paralelos ficam fora do caminho uns dos outros, formando o que é chamado de buraco de Fermi

Estado excitado do átomo de hélio: o elétron **1** está no orbital $1s$ e o elétron **2** foi excitado para o orbital $2s$. Não é possível, em princípio, distinguir o elétron **1** do elétron **2**, ou seja, o elétron **2** pode estar no orbital $1s$ e o elétron **1** no orbital $2s$. Vamos considerar, dentre os 4 possíveis estados de spin, somente aqueles onde os spins de ambos os elétrons são paralelos (estado tripleto: $2S + 1 = 3$).

Elétrons são férmions \Rightarrow a função de onda deve ser antissimétrica em relação à troca de partículas \Rightarrow se os elétrons **1** e **2** forem trocados, a mesma função de onda será obtida, mas com um sinal negativo na frente.



Método de Hartree-Fock: análise do termo de exchange



Estado excitado do átomo de hélio: estado tripleto: $2S + 1 = 3$

Elétrons são férmions \Rightarrow a função de onda deve ser antissimétrica em relação à troca de partículas \Rightarrow se os elétrons **1** e **2** forem trocados, a mesma função de onda será obtida, mas com um sinal negativo na frente.

Antissimetria \Rightarrow pode surgir da parte do spin ou da parte espacial (a posição do elétron em função de r, θ e φ) da função de onda. Se a parte espacial da função de onda for antissimétrica, a função de onda espacial pode ser

$$\varphi_{1s}(\mathbf{1})\varphi_{2s}(\mathbf{2}) - \varphi_{1s}(\mathbf{2})\varphi_{2s}(\mathbf{1}) \quad \Longrightarrow \quad \text{não podemos distinguir qual elétron está em qual orbital}$$

Se trocarmos os elétrons, a função de onda é: $\varphi_{1s}(\mathbf{2})\varphi_{2s}(\mathbf{1}) - \varphi_{1s}(\mathbf{1})\varphi_{2s}(\mathbf{2})$, que é igual a: $-\left[\varphi_{1s}(\mathbf{1})\varphi_{2s}(\mathbf{2}) - \varphi_{1s}(\mathbf{2})\varphi_{2s}(\mathbf{1})\right]$

\downarrow
 \therefore função de onda espacial é antissimétrica

Consequência \Rightarrow se os elétrons **1** e **2** ocuparem exatamente o mesmo ponto no espaço, a função de onda se anulará! Como a função de onda ao quadrado dá a densidade de probabilidade do elétron no espaço, essa antissimetria significa que os dois elétrons nunca serão encontrados diretamente no mesmo ponto do espaço \Rightarrow fenômeno chamado buraco de Fermi - a região ao redor de um elétron na qual nenhum outro elétron com spin paralelo poderá ser encontrado.

Os buracos de Fermi dão origem ao princípio de exclusão de Pauli e são responsáveis pelas propriedades de ocupação da matéria no espaço



Método de Hartree-Fock: análise do termo de exchange



Curiosidade: um fenômeno relacionado, chamado “pilha” (heap) de Fermi, ocorre quando a antissimetria da função de onda surge da parte de spin da função de onda (estado singlete: $2S + 1 = 1$), dando origem a função de onda espacial

$$\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) + \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)$$

Spins emparelhados \Rightarrow há na verdade uma probabilidade ligeiramente maior de encontrar os elétrons juntos. As pilhas de Fermi desempenham um papel importante na ligação química, permitindo que ambos os elétrons sejam localizados na região internuclear, blindando os núcleos carregados positivamente da repulsão eletrostática uns com os outros.

*Como os elétrons se repelem eletricamente, os buracos de Fermi e pilhas de Fermi têm efeitos decisivos na energia de átomos de muitos elétrons
 \Rightarrow Resultados mais marcantes são as propriedades periódicas dos elementos*



Método de Hartree-Fock



Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock

O potencial de exchange de HF é bastante complexo, tornando difícil a utilização do formalismo. Assim sendo, surgiram aproximações para este termo, as quais baseiam-se no uso de um potencial efetivo local nas equações de campo autoconsistente para um elétron. O objetivo destes modelos era, inicialmente, simplificar o potencial de exchange das equações de HF e, posteriormente, incluir na teoria os efeitos de correlação coulombiana eletrônica.

termo de exchange de HF:

$$X_{HF} = - \sum_{n=1}^N \delta(\sigma_m, \sigma_n) \int d\vec{r}_2 \frac{\phi_n^*(\vec{r}_2) \phi_m^*(\vec{r}_1) h_2(1, 2) \phi_n(\vec{r}_1) \phi_m(\vec{r}_2)}{\phi_m^*(\vec{r}_1) \phi_m(\vec{r}_1)}$$

⇒ funções de um elétron apresentam dependência somente com as coordenadas espaciais, pois a dependência com o spin já está especificada na função delta de Kronecker, e o potencial de interação de duas partículas, em u.a. (energia em Hartree), é

$$h_2(1, 2) = \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$$



Método de Hartree-Fock

Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação do gás de elétrons livres

As aproximações mais comuns para o potencial de exchange de HF baseiam-se no modelo atômico de Thomas-Fermi. Em 1930, Dirac calculou o termo de exchange para um gás de elétrons livres, substituindo a função de onda de um elétron

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

no termo de exchange de HF:

$$X_{EL} = -\frac{1}{V} \sum_{n=1}^N \delta(\sigma_m, \sigma_n) \int d\vec{r}_2 \frac{e^{i(\vec{k}_m - \vec{k}_n)\cdot(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$$

⇒ assumindo: $\vec{r}_1 = 0$, $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = r$ e $\vec{k}_m - \vec{k}_n$ na direção do eixo azimutal z

$$X_{EL} = -\frac{1}{V} \sum_{n=1}^N \delta(\sigma_m, \sigma_n) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} dr e^{i|\vec{k}_m - \vec{k}_n|r \cos\theta} \left[\frac{1}{r} \right] r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

⇒ mudança de variáveis: $\cos\theta = u$ e $\therefore \sin\theta d\theta = -du$; integrando em φ e u temos:

$$X_{EL} = -\frac{4\pi}{V} \sum_{n=1}^N \delta(\sigma_m, \sigma_n) \int_0^{\infty} dr \frac{1}{|\vec{k}_m - \vec{k}_n|} \text{sen}(|\vec{k}_m - \vec{k}_n| r)$$



Método de Hartree-Fock



Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação do gás de elétrons livres

$$X_{EL} = -\frac{4\pi}{V} \sum_{n=1}^N \delta(\sigma_m, \sigma_n) \int_0^{\infty} dr \frac{1}{|\vec{k}_m - \vec{k}_n|} \text{sen}(|\vec{k}_m - \vec{k}_n| r)$$

⇒ essa integral é a transformada de Fourier, em três dimensões, do potencial eletrostático $1/r$ e é não convergente.

Para resolvê-la precisamos considerar a transformada de Fourier do potencial eletrostático blindado, $(1/r) e^{-\alpha r}$ e, depois de realizada a integração, fazer $\alpha \rightarrow 0$ para recairmos no potencial eletrostático. Realizando esses passos encontramos, para o termo de exchange de HF na aproximação de gás de elétrons homogêneo:

$$X_{EL} = -\sum_{n=1}^N \delta(\sigma_m, \sigma_n) \frac{4\pi}{V |\vec{k}_m - \vec{k}_n|^2}$$



Método de Hartree-Fock

Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação do gás de elétrons livres

$$X_{EL} = - \sum_{n=1}^N \delta(\sigma_m, \sigma_n) \frac{4\pi}{V |\vec{k}_m - \vec{k}_n|^2}$$

Para obtermos a expressão do termo de exchange propriamente dito, primeiro vamos assumir que o gás de elétrons não interagentes está a temperatura 0 K, ou seja, que todos os estados estão ocupados, onde metade dos elétrons tem spin up e metade tem spin down. Com isso, o termo $\delta(\sigma_m, \sigma_n)$ não precisa ser explicitado. Segundo, transformaremos a somatória em n em uma integral no espaço dos vetores de onda k , usando como elemento de volume $V/(4\pi^3)$, pois cada k , com $k \leq k_F$, ocupa um volume do espaço dado por

$$\Omega = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{L_x} \right) \left(\frac{2\pi}{L_y} \right) \left(\frac{2\pi}{L_z} \right) = \frac{4\pi^3}{V}$$



$$X_{EL} = - \frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{k_F} \frac{1}{|\vec{k}_m - \vec{k}|^2} k^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$$

$\implies \vec{k}_m$ na direção do eixo azimutal z , então $|\vec{k}_m - \vec{k}|^2 = k_m^2 + k^2 - 2k_m k \cos\theta$



Método de Hartree-Fock

Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação do gás de elétrons livres

$$X_{EL} = -\frac{1}{\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{k_F} \frac{1}{|\vec{k}_m - \vec{k}|^2} k^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$$

→ \vec{k}_m na direção do eixo azimutal z , então $|\vec{k}_m - \vec{k}|^2 = k_m^2 + k^2 - 2k_m k \cos\theta$

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi} \int_0^\pi \int_0^{k_F} \frac{k^2 \sin\theta}{k_m^2 - k^2 - 2k_m k \cos\theta} \, dk \, d\theta$$

→ mudança de variáveis: $\cos\theta = u$ e $\therefore \sin\theta \, d\theta = -du$; integrando em u e k , temos:

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi} \int_0^{k_F} k^2 \, dk \int_{-1}^1 \frac{du}{k_m^2 - k^2 - 2k_m k u} = -\frac{2}{\pi} \int_0^{k_F} \frac{k}{2k_m} \ln \left[\frac{(k_m + k)^2}{(k_m - k)^2} \right] \, dk = -\frac{2}{\pi} \int_0^{k_F} \frac{k}{k_m} \ln \left[\frac{k_m + k}{|k_m - k|} \right] \, dk$$

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi} k_m \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{k_F}{k_m} \right)^2 - 1 \right] \ln \left| \frac{k_F + k_m}{k_F - k_m} \right| + \frac{k_F}{k_m} \right\}$$



Método de Hartree-Fock

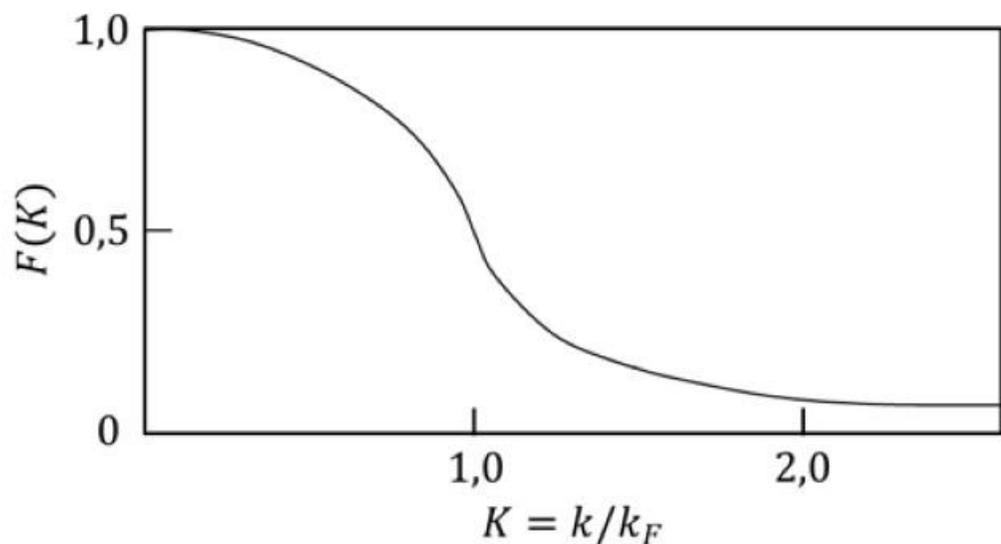
Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação do gás de elétrons livres

$$X_{EL} = -\frac{2}{\pi} k_m \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{k_F}{k_m} \right)^2 - 1 \right] \ln \left| \frac{k_F + k_m}{k_F - k_m} \right| + \frac{k_F}{k_m} \right\}$$

→ $K = k_m/k_F$

$$X_{EL} = -\frac{4k_F}{\pi} F(K), \text{ onde } F(K) = \frac{1}{2} + \frac{1-K^2}{4K} \ln \left| \frac{1+K}{1-K} \right|$$

→ $\lim_{K \rightarrow 0} F(K) = 1; \quad \lim_{K \rightarrow 1} F(K) = \frac{1}{2}; \quad \lim_{K \rightarrow \infty} F(K) = 0$



→ gás homogêneo à $T = 0 \text{ K}$ → não podemos ter $k_m > k_F$

→ gráfico de $F(K)$ não tem significado físico para $K > 1$

→ exchange de HF de um gás de elétrons livres é função de seu vetor de onda k_m e pode ser relacionado com a densidade n do gás através de $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ para o caso não polarizado.



Método de Hartree-Fock



Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação de Slater

Em 1951 Slater obteve uma aproximação para o termo de exchange de HF que se tornou clássica, principalmente pelas simplificações introduzidas na obtenção das soluções das equações de Hartree-Fock. Sua proposição baseia-se em duas ideias básicas:

- 1^a) Para sistemas não homogêneos ele propôs que a densidade eletrônica em um dado ponto do sistema fosse igual à densidade n de um gás de elétrons livres homogêneo, ou seja:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_m \phi_m^*(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) = n$$

- 2^a) Todos os elétrons do sistema não homogêneo estariam submetidos a um mesmo potencial de exchange, isto é, os elétrons estariam submetidos a um potencial de exchange médio.

A aproximação em si consiste em fazer uma média na esfera de Fermi do exchange do gás de elétrons livres de Dirac. Dessa maneira, o exchange de Slater é:

$$X_S = \frac{\int_0^{k_F} X_{EL} d\vec{k}}{\int_0^{k_F} d\vec{k}} = -\frac{4}{\pi} k_F \frac{\int_0^{k_F} F(K) d\vec{k}}{\int_0^{k_F} d\vec{k}} = -\frac{4}{\pi} k_F \frac{4\pi \int_0^{k_F} F(K) k^2 dk}{\frac{4}{3} \pi k_F^3} = -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ 3 \int_0^1 F(K) K^2 dK \right\}$$

Lucy V. C. Assali



Método de Hartree-Fock

Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação de Slater

Substituindo a expressão de $F(K)$:

$$\begin{aligned} X_S &= -\frac{4}{\pi} k_F (3) \left\{ \frac{1}{2} \int_0^1 K^2 dK + \int_0^1 K^2 \left[\frac{(1-K^2)}{4K} \ln \left| \frac{1+K}{1-K} \right| \right] dK \right\} = \\ &= -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \left[\int_0^1 K \ln \left| \frac{1+K}{1-K} \right| dK - \int_0^1 K^3 \ln \left| \frac{1+K}{1-K} \right| \right] \right\} = -\frac{3}{\pi} k_F \end{aligned}$$



Método de Hartree-Fock

Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação de Slater

Substituindo a expressão de $F(K)$:

$$\begin{aligned} X_S &= -\frac{4}{\pi} k_F (3) \left\{ \frac{1}{2} \int_0^1 K^2 dK + \int_0^1 K^2 \left[\frac{(1-K^2)}{4K} \ln \left| \frac{1+K}{1-K} \right| \right] dK \right\} = \\ &= -\frac{4}{\pi} k_F \left\{ \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \left[\int_0^1 K \ln \left| \frac{1+K}{1-K} \right| dK - \int_0^1 K^3 \ln \left| \frac{1+K}{1-K} \right| \right] \right\} = -\frac{3}{\pi} k_F \end{aligned}$$

⇒ vetor de onda de Fermi para um gás de elétrons homogêneo (temperatura 0 K), com número de spins up igual ao número de spins down, é definido por

$$k_F = \left[3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right]^{1/3}$$

↘ densidade local do sistema não homogêneo

Aproximação de Slater para o termo de exchange de Hartree-Fock, em termos da densidade de elétrons, fica expressa por:

$$X_S = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3}$$



Método de Hartree-Fock



Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação de Slater

Denominam-se, normalmente, equações de Hartree-Fock-Slater as equações onde substituímos o termo de exchange de Hartree-Fock pela aproximação de Slater. Para sistemas cujo número de elétrons com spin up é diferente dos com spin down, aproximamos o termo de exchange do sistema ao de dois gases diferentes, definindo dois momentos de Fermi:

$$k_{F\uparrow} = \left[6\pi^2 \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{elétrons com spin up})$$

$$\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \implies \text{densidade de spins up}$$

$$k_{F\downarrow} = \left[6\pi^2 \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{elétrons com spin down})$$

$$\rho_{\downarrow}(\vec{r}) \implies \text{densidade de spins down}$$

O exchange de Slater é obtido fazendo-se a média desde $k = 0$ até $k = k_{F\uparrow}$ no primeiro caso e até $k = k_{F\downarrow}$ no segundo caso:

$$\left. \begin{aligned} X_{S\uparrow} &= -\frac{3}{\pi} k_{F\uparrow} = -6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \\ X_{S\downarrow} &= -\frac{3}{\pi} k_{F\downarrow} = -6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \implies \text{densidade de elétrons} \\ \rho_s(\vec{r}) &= \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \implies \text{densidade de spin} \end{aligned}$$

$$\implies \text{se equilíbrio de spins} \begin{cases} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{2} \\ k_{F\uparrow} = k_{F\downarrow} = k_F = \left[3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \end{cases}$$



Método de Hartree-Fock



Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação de Slater

Equações de Hartree-Fock-Slater, com polarização de spin:

$$\left\{ h_1 + V_H - 6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \right\} \phi_{m\uparrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{m\uparrow} \phi_{m\uparrow}(\vec{r})$$
$$\left\{ h_1 + V_H - 6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \right\} \phi_{m\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_{m\downarrow} \phi_{m\downarrow}(\vec{r})$$

A aproximação de Slater para o termo de exchange, apesar de simples do ponto de vista prático, resulta em um grande erro por excesso, quando comparado com o de Hartree-Fock. Além disso, o teorema de Koopmans não é verificado. Podemos salientar duas falhas na aproximação de Slater: existência de um único exchange para todos os elétrons e a não inclusão da correlação coulombiana eletrônica.



Método de Hartree-Fock



Aproximações para o termo de exchange de Hartree-Fock: aproximação de Slater

Logo depois da sugestão de Slater para aproximar o termo de exchange de HF, Gáspar mostrou que a aplicação do método variacional na minimização da energia total, usando as ideias de Slater, resultava em um potencial de exchange menor do que aquele obtido por Slater: $2/3 X_S$

A diferença entre os dois valores está enraizada no processo de média empregado na simplificação do potencial de exchange de HF:

- Slater, tomando a sugestão do trabalho anterior de Dirac, calculou a média do potencial de exchange sobre toda a esfera de Fermi de raio $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$
- Gáspar usou um procedimento tomando o valor do potencial de exchange em $k = k_F(\vec{r})$.

Slater propôs a utilização do potencial de exchange, que ele intitulou método X_α , com

$$X_\alpha = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3}$$

parâmetros de exchange de Slater, originalmente igual a 1 (Slater) e 2/3 (Gáspar)

Sugeriu-se que α poderia ser um parâmetro ajustável, mas Schwarz obteve um conjunto de parâmetros α para átomos que fizessem com que a energia X_α autoconsistente correspondesse à energia de HF. Os valores de α que ele obteve variam tipicamente de 0,77 para átomos leves a 0,69 para átomos pesados.