§ A aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de ordem mais baixa, consiste em considerar as interações através de um campo médio. Para férmions interagentes tal aproximação recebe o nome de Hartree-Fock. Esta tem um caráter variacional e o estado fundamental é construído a semelhança com o mar de Fermi.

> O suposto básico do método é que a função estado que descreve o sistema de n férmions interagentes, pode ser aproximada por um produto anti-simetrizado.

Escrevemos o estado de Hartree-Fock como:

$$|HF\rangle = C^{+}_{\alpha_1} C^{+}_{\alpha_2} \cdots C^{+}_{\alpha_i} \cdots \; |0\rangle$$
$$= \prod_i C^{+}_{\alpha_i} |0\rangle \quad ,$$

onde $\alpha = \{\vec{k}, \sigma\}$ é um índice composto para a órbita e o spin.

Os operadores C^{+}_{α} criam partículas em 'orbitais' de 1-partícula:

$$\langle \vec{x} \,|\, \vec{k}\sigma \rangle \equiv \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})$$

Este conjunto de orbitais $\{\varphi_\alpha(\vec{x})\}$ não está determinado a priori. Será determinado por um processo variacional caraterístico da aproximação.

Supomos que este conjunto de estados é completo:

$$\sum_{\{\vec{k}\sigma\}} |\vec{k}\sigma\rangle\langle\vec{k}\sigma| = 1$$

Sabemos que os operadores de campo podem ser expandidos como:

$$\begin{cases} \psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}\sigma} \chi_\sigma \, \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \, c_{\vec{k}\sigma} \, , \\ \psi^\dagger(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}\sigma} \chi_\sigma^\dagger \, \varphi_{\vec{k}\sigma}^*(\vec{x}) \, c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \, . \end{cases}$$

Escrevemos o Hamiltoniano de férmions interagentes na forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I \, ,$$

com
$$\mathcal{H}_0 = \int d^3x \, \psi^\dagger(\vec{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\vec{x}) \right\} \psi(\vec{x})$$

como Hamiltoniano livre, sendo $U(\vec{x})$ o potencial de um campo externo. A parte interagente (many body) é:

$$\mathcal{H}_I = \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3x' \, \psi^\dagger(\vec{x}') \psi^\dagger(\vec{x}) \, V(\vec{x}-\vec{x}') \, \psi(\vec{x}) \psi(\vec{x}') \, ,$$

onde temos que fazer uma dupla contração na parte do spin. No caso eletrônico, o potencial de interação é um potencial de Coulomb:

$$V(\vec{x}-\vec{x}') = \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \, .$$

No método de Hartree-Fock, minimizamos o valor médio de energia para o estado proposto $|HF\rangle$:

$$W = \langle \mathcal{H} \rangle_{HF} = \langle HF | (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I) | HF \rangle .$$

Note que:

$$|HF\rangle = \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger} |0\rangle = | n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \dots n_{\alpha_i} \dots \rangle ,$$

onde os $n_\alpha = 0, 1$ (segundo se o estado estiver desocupado ou ocupado).

Os valores médios $W_0 = \langle HF | \mathcal{H}_0 | HF \rangle$ e

$W_I = \langle HF | \mathcal{H}_I | HF \rangle$ serão funcionais de $\{ \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \}$ e suas derivadas.

A. Calculemos primeiro W_0:

Expandimos o Hamiltoniano $\mathcal{H}_0$ em operadores de partículas:

$$\mathcal{H}_0 = \int d^3x \; \Psi^{\dagger}(\vec{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{x}) \right\} \Psi(\vec{x})$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} \sum_{\vec{k}'\sigma'} (\chi_{\sigma}^{\dagger} \cdot \chi_{\sigma'}) \, c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}'\sigma'} \; \times$$

$$\times \int d^3x \; \varphi_{\vec{k}\sigma}^{*}(\vec{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{x}) \right\} \varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x})$$

e como $\chi_{\sigma}^{\dagger} \chi_{\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}$,

$$= \sum_{\substack{\vec{k},\vec{k}' \\ \sigma}} \langle \vec{k}\sigma | h_0 | \vec{k}'\sigma \rangle \, c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}'\sigma} ,$$

onde $h_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{x})$ é o Hamiltoniano de 1-partícula. Tomando a média sobre $|HF\rangle$:

$$W_0 = \sum_{\vec{k},\vec{k}',\sigma} \langle \vec{k}\sigma | h_0 | \vec{k}'\sigma \rangle \langle HF | c^{+}_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}'\sigma} | HF \rangle ;$$

temos:

$$\langle HF | c^{+}_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}'\sigma} | HF \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\, \bar{n}_{\vec{k}\sigma} ,$$

onde $\bar{n}_{\vec{k}\sigma}$ é o número de ocupação no estado de Hartree-Fock. Obtemos:

$$W_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \langle \vec{k}\sigma | h_0 | \vec{k}\sigma \rangle$$

$$= \int d^3x \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma}\, \varphi^{*}_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{x}) \right\} \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) ,$$

$$W_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \int d^3x \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla\varphi^{*}_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \cdot \nabla\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) + U(\vec{x})\, \varphi^{*}_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})\, \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \right\}$$

$$= W_0\left[\varphi, \varphi^{*}, \nabla\varphi, \nabla\varphi^{*} \right] ,$$

onde temos escrito explicitamente W_0 como funcional dos 'orbitais' e suas derivadas.

B. A parte interagente $\mathcal{H}_I$

$$\mathcal{H}_I = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1\sigma_1} \sum_{\vec{k}_2\sigma_2} \sum_{\vec{k}_3\sigma_3} \sum_{\vec{k}_4\sigma_4} \underbrace{(\chi^\dagger_{\sigma_1}\cdot\chi_{\sigma_4})}_{\delta_{\sigma_1\sigma_4}} \underbrace{(\chi^\dagger_{\sigma_2}\cdot\chi_3)}_{\delta_{\sigma_2\sigma_3}}$$

$$\times\; c^\dagger_{\vec{k}_1\sigma_1} c^\dagger_{\vec{k}_2\sigma_2} c_{\vec{k}_3\sigma_3} c_{\vec{k}_4\sigma_4} \;\times$$

$$\times \int d^3x \int d^3x' \, \varphi^*_{\vec{k}_1\sigma_1}(\vec{x}')\, \varphi^*_{\vec{k}_2\sigma_2}(\vec{x})\, V(\vec{x},\vec{x}')\, \varphi_{\vec{k}_3\sigma_3}(\vec{x})\, \varphi_{\vec{k}_4\sigma_4}(\vec{x}')$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4} \sum_{\sigma_1\sigma_2} c^\dagger_{\vec{k}_1\sigma_1} c^\dagger_{\vec{k}_2\sigma_2} c_{\vec{k}_3\sigma_2} c_{\vec{k}_4\sigma_1} \;\times$$

$$\times \langle \vec{k}_1\sigma_1, \vec{k}_2\sigma_2 | V | \vec{k}_4\sigma_1, \vec{k}_3\sigma_2 \rangle$$

Calculamos o valor médio com $|HF\rangle$:

$$\langle c^\dagger_{\vec{k}_1\sigma_1} c^\dagger_{\vec{k}_2\sigma_2} c_{\vec{k}_3\sigma_2} c_{\vec{k}_4\sigma_1} \rangle_{HF}$$

$$= \langle HF | c^\dagger_{\vec{k}_1\sigma_1} c^\dagger_{\vec{k}_2\sigma_2} c_{\vec{k}_3\sigma_2} c_{\vec{k}_4\sigma_1} | HF \rangle$$

Temos duas possibilidades não nulas:

a) $\{\vec{k}_1,\sigma_1\} = \{\vec{k}_3,\sigma_2\}$, $\{\vec{k}_2,\sigma_2\} = \{k_4,\sigma_1\}$

aqui necessariamente temos $\sigma_1 = \sigma_2$;

b) $\{\vec{k}_1, \sigma_1\} = \{\vec{k}_4, \sigma_1\}$, $\{\vec{k}_2, \sigma_2\} = \{\vec{k}_3, \sigma_2\}$

aqui somamos sobre todos os estados de σ_1 e σ_2.

• Seja o caso (a) (termo de troca):

$$\langle HF | c^{\dagger}_{\vec{k}_1\sigma_1} c^{\dagger}_{\vec{k}_2\sigma_1} c_{\vec{k}_1\sigma_1} c_{\vec{k}_2\sigma_1} | H \rangle \,, \quad \text{mudar para índice } \sigma_1 \to \sigma$$

$$c^{\dagger}_{\vec{k}_1\sigma} c^{\dagger}_{\vec{k}_2\sigma} c_{\vec{k}_1\sigma} c_{\vec{k}_2\sigma} = c^{\dagger}_{\vec{k}_1\sigma} \left\{ \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} - c_{\vec{k}_1\sigma} c^{\dagger}_{\vec{k}_2} \right\} c_{\vec{k}_2\sigma}$$

$$= \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \overset{N_{\vec{k}_1\sigma}}{n_{\vec{k}_1\sigma}} - \overset{N_{\vec{k}_1\sigma}}{n_{\vec{k}_1\sigma}} \overset{N_{\vec{k}_2\sigma}}{n_{\vec{k}_2\sigma}} \,,$$

portanto:

$$\langle HF | c^{\dagger}_{\vec{k}_1\sigma} c^{\dagger}_{\vec{k}_2\sigma} c_{\vec{k}_1\sigma} c_{\vec{k}_2\sigma} | HF \rangle = \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} - \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \bar{n}_{\vec{k}_2\sigma} \,,$$

onde $\bar{n}_{\vec{k}\sigma}$ é o valor médio no estado de HF.
Note que temos:

$$\overline{n_{\vec{k}_1\sigma} n_{\vec{k}_2\sigma}} = \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \cdot \bar{n}_{\vec{k}_2\sigma} \,,$$

porque $|HF\rangle$ é um autoestado dos operadores número.

A contribuição deste termo é:

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \sum_{\sigma} \left(\delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} - \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \bar{n}_{\vec{k}_2\sigma} \right) \times$$

$$\times \langle \vec{k}_1\sigma, \vec{k}_2\sigma | V | \vec{k}_2\sigma, \vec{k}_1\sigma \rangle$$

- Calculamos o caso (b) (termo direto)

$\langle HF | c^{+}_{\vec{k}_1\sigma} c^{+}_{\vec{k}_2\sigma'} c_{\vec{k}_2\sigma'} c_{\vec{k}_1\sigma} | HF \rangle$, onde temos

mudado os índices de spin: $\sigma_1 \to \sigma$, $\sigma_2 \to \sigma'$.

Para os operadores temos:

$$c^{+}_{\vec{k}_1\sigma} c^{+}_{\vec{k}_2\sigma'} c_{\vec{k}_2\sigma'} c_{\vec{k}_1\sigma} = - c^{+}_{\vec{k}_1\sigma} c^{+}_{\vec{k}_2\sigma'} c_{\vec{k}_1\sigma} c_{\vec{k}_2\sigma'}$$

$$= - c^{+}_{\vec{k}_1\sigma} \left\{ \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \delta_{\sigma\sigma'} - c_{\vec{k}_1\sigma} c^{+}_{\vec{k}_2\sigma'} \right\} c_{\vec{k}_2\sigma'}$$

$$= - \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} n_{\vec{k}_1\sigma} + n_{\vec{k}_1\sigma} n_{\vec{k}_2\sigma'}$$

Tomando média sobre HF:

$$\langle HF | \dots | HF \rangle = \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \bar{n}_{\vec{k}_2\sigma'} - \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma}.$$

A contribuição deste termo é:

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \sum_{\sigma\sigma'} \left(\bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \bar{n}_{\vec{k}_2\sigma'} - \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \right) \times$$

$$\times \langle \vec{k}_1\sigma, \vec{k}_2\sigma' | V | \vec{k}_1\sigma, \vec{k}_2\sigma' \rangle .$$

Vemos que o termo de autointeração

$$\langle \vec{k}\sigma, \vec{k}\sigma | V | \vec{k}\sigma, \vec{k}\sigma \rangle$$

se cancela com (a) + (b).

Resultado:

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle_{HF} = W_0 = \langle HF | \mathcal{H}_0 | HF \rangle$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \int d^3x \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla\varphi^*_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \cdot \nabla\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) + \right.$$

$$\left. + U(\vec{x}) \varphi^*_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \right\},$$

$$W_I = \langle HF | \mathcal{H}_I | HF \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \sum_{\sigma} \left\{ \sum_{\sigma'} \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \bar{n}_{\vec{k}_2\sigma'} \langle \vec{k}_1\sigma, \vec{k}_2\sigma' | V | \vec{k}_1\sigma, \vec{k}_2\sigma' \rangle - \right.$$

$$\left. - \bar{n}_{\vec{k}_1\sigma} \bar{n}_{\vec{k}_2\sigma} \langle \vec{k}_1\sigma, \vec{k}_2\sigma | V | \vec{k}_2\sigma, \vec{k}_1\sigma \rangle \right\}$$

- O elemento de matriz direto é:

$$\langle \vec{k}\sigma, \vec{k}'\sigma' | V | \vec{k}\sigma, \vec{k}'\sigma' \rangle =$$

$$= \int d^3x \int d^3x' \, |\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})|^2 \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} |\varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}')|^2$$

- O elemento de matriz de troca (exchange) é:

$$\langle \vec{k}\sigma, \vec{k}'\sigma | V | \vec{k}'\sigma, \vec{k}\sigma \rangle =$$

$$= \int d^3x \int d^3x' \, \varphi^*_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \varphi^*_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x}') \varphi_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x})$$

Assim, temos obtido $W = \langle \mathcal{H} \rangle_{HF}$ como um funcional do conjunto $\{\varphi_{\vec{k}\sigma}\}$ de orbitais e suas derivadas.

W é minimizado para variações:

$$\begin{cases} \varphi_{\vec{k}\sigma} \to \varphi_{\vec{k}\sigma} + \delta\varphi_{\vec{k}\sigma} , \\ \nabla\varphi_{\vec{k}\sigma} \to \nabla\varphi_{\vec{k}\sigma} + \delta(\nabla\varphi_{\vec{k}\sigma}) . \end{cases}$$

Note que a variação é condicionada, porque devemos exigir a normalização dos estados:

$$\langle \vec{k}\sigma | \vec{k}'\sigma' \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\sigma\sigma'} \qquad \Rightarrow \langle \vec{k}\sigma | \vec{k}\sigma \rangle = 1$$

$$= \int d^3x \, \varphi^*_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}) . \qquad \xrightarrow{\text{normalização}} \varepsilon_\sigma(\vec{k})$$

Usar multiplicadores de Lagrange $\lambda_{\sigma\sigma'}(\vec{k},\vec{k}')$ e adicionar termo:

$$F \equiv \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{\sigma\sigma'} \lambda_{\sigma\sigma'}(\vec{k},\vec{k}') \langle \vec{k}\sigma | \vec{k}'\sigma' \rangle$$

Queremos escrever W − F, como uma ação com densidade langrangiana $\mathcal{L}$:

$$S = W - F = \int d^3x \sum_\sigma \mathcal{L}\left\{ \varphi_{\vec{k}\sigma}, \varphi^*_{\vec{k}\sigma}, \nabla\varphi_{\vec{k}\sigma}, \nabla\varphi^*_{\vec{k}\sigma} \right\},$$

onde os campos conjugados $(\varphi^*, \nabla\varphi^*)$ são considerados como independentes dos $(\varphi, \nabla\varphi)$.

A densidade lagrangiana tem a forma:

$$\mathcal{L} = \underbrace{\sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla\varphi^*_{\vec{k}\sigma} \cdot \nabla\varphi_{\vec{k}\sigma} + U(\vec{x})\, \varphi^*_{\vec{k}\sigma} \varphi_{\vec{k}\sigma} \right]}_{\text{(1- partícula)}} +$$

$$+ \underbrace{\sum_{\sigma'} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \bar{n}_{\vec{k}'\sigma'}\, \varphi^*_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \int d^3x'\, \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \varphi^*_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}') \times \varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}')}_{\text{(termo direto)}}$$

$$- \underbrace{\sum_{\vec{k}\vec{k}'} \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \bar{n}_{\vec{k}'\sigma'}\, \varphi^*_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \varphi_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x}) \int d^3x'\, \varphi^*_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \times \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}')}_{\text{(termo de troca)}}$$

$$- \underbrace{\sum_{\sigma'} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \lambda_{\sigma\sigma'}(\vec{k},\vec{k}')\, \varphi^*_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})\, \varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x})}_{\text{(condição de normalização)}} .$$

Procuramos a eq. de Euler-Lagrange para o campo φ^*:

$$-\nabla \cdot \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \nabla\varphi^*_{\vec{k}\sigma}} + \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\varphi^*_{\vec{k}\sigma}} = 0 ,$$

e obtemos a eq. de movimento para φ com:

$$\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\nabla\varphi^*_{k\sigma}} = \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla\varphi_{\vec{k}\sigma}$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}_0}{\delta \varphi^*_{\vec{k}\sigma}} = \bar{n}_{\vec{k}\sigma} U(\vec{x})\, \varphi_{\vec{k}\sigma} +$$

$$+ \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \sum_{\vec{k}'\sigma'} \bar{n}_{\vec{k}'\sigma'}\, \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) \int d^3x' \, \frac{e^2\, \varphi^*_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}')\, \varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}')}{|\vec{x}-\vec{x}'|} -$$

$$- \bar{n}_{\vec{k}\sigma} \sum_{\vec{k}'} \bar{n}_{\vec{k}'\sigma}\, \varphi_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x}) \int d^3x' \, \varphi^*_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x}')\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\, \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}')$$

$$- \sum_{\vec{k}'\sigma'} \lambda_{\sigma\sigma'}(\vec{k},\vec{k}')\, \varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}) \, .$$

Consideramos um 'orbital' realmente ocupado, para o qual

$$\bar{n}_{\vec{k}\sigma} = 1 \quad , \text{ nos estado } |HF\rangle .$$

Obtemos a eq. de movimento:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{x}) \right\} \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) +$$

$$+ \left\{ \sum_{\vec{k}'\sigma'} \bar{n}_{\vec{k}'\sigma'} \int d^3x' \, \frac{e^2 |\varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}')|^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \right\} \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) -$$

(*)

$$- \sum_{\vec{k}'} \bar{n}_{\vec{k}'\sigma} \int d^3x' \, \varphi^*_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x}')\, \varphi_{\vec{k}'\sigma}(\vec{x})\, \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\, \varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}')$$

$$= \sum_{\vec{k}'\sigma'} \lambda_{\sigma\sigma'}(\vec{k},\vec{k}')\, \varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x})$$

Obtemos uma eq. tipo Schrödinger, que na ausência de interações teria a forma:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{x})\right\}\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}) = \varepsilon(\vec{k})\,\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}),$$

onde $\varepsilon(\vec{k})$ é o autovalor correspondente (é o papel do multiplicador λ). Supomos então que a matriz

$\lambda_{\sigma\sigma'}(\vec{k},\vec{k}')$ pode ser diagonalizada por uma transformação canônica:

$$\lambda_{\sigma\sigma'}(\vec{k}',\vec{k}) \longrightarrow \delta_{\sigma\sigma'}\,\delta_{\vec{k}'\vec{k}}\;\varepsilon_{\sigma}(\vec{k})$$

e que os autovalores dependem do spin (com magnetismo, poderiam depender do spin).

As equações integrodiferenciais (*) são chamadas de eq.'s de Hartree-Fock. Para entender melhor seu significado físico iremos usar a matriz densidade reduzida de 1-partícula definida no capítulo anterior (e na lista de exercícios #4):

$$\langle \vec{x}'\sigma' |\, \rho^{(1)} \,| \vec{x}\sigma \rangle \equiv \mathrm{Tr}\left\{\rho\, \psi^{\dagger}_{\sigma}(\vec{x})\,\psi_{\sigma'}(\vec{x}')\right\},$$

onde ρ é a matriz densidade e $\rho^{(1)}$ é a matriz densidade (reduzida) de 1-partícula. Expandindo os campos em operadores de partículas, temos

$$\langle \vec{x}'\sigma' |\, \rho^{(1)} \,| \vec{x}\sigma \rangle = \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \varphi^{*}_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})\,\varphi_{\vec{k}'\sigma'}(\vec{x}') \;\times$$

$$\times\; \mathrm{Tr}\left\{\rho\, c^{\dagger}_{\vec{k}\sigma}\, c_{\vec{k}'\sigma'}\right\}$$

Com Hartree-Fock tratamos um estado puro, com

$$\rho = |HF\rangle\langle HF|,$$

onde $|HF\rangle$ é um determinante de Slater (autoestado dos operadores número). Assim:

$$\mathrm{Tr}\{\rho\, c^{+}_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}'\sigma'}\} = \langle HF|\, c^{+}_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}'\sigma'} |HF\rangle$$

$$= \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\sigma\sigma'} \langle HF|\, n_{\vec{k}\sigma} |HF\rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}\, \overline{n}_{\vec{k}\sigma}.$$

Portanto:

$$\langle \vec{x}'\sigma'|\rho^{(1)}|\vec{x}\sigma\rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{\vec{k}} \varphi^{*}_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})\,\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}')\,\overline{n}_{\vec{k}\sigma}$$

$$\equiv \rho^{(1)}_{\sigma'\sigma}(\vec{x}',\vec{x}) = \delta_{\sigma\sigma'}\,\rho^{(1)}_{\sigma}(\vec{x}',\vec{x}),$$

com $\rho^{(1)}_{\sigma}(\vec{x}',\vec{x}) \equiv \sum_{\vec{k}} \varphi^{*}_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})\,\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}')\,\overline{n}_{\vec{k}\sigma}$

Tomando o traço no spin obtemos:

$$\rho^{(1)}(\vec{x}',\vec{x}) \equiv \sum_{\sigma} \rho^{(1)}_{\sigma}(\vec{x}',\vec{x})$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} \varphi^{*}_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})\,\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}')\,\overline{n}_{\vec{k}\sigma},$$

e a distribuição de probabilidades é o termo diagonal:

$$\rho^{(1)}(\vec{x},\vec{x}) = \sum_{\vec{k}\sigma} \overline{n}_{\vec{k}\sigma}\, |\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})|^{2}$$

Com $\rho^{(1)}$ assim definido, podemos escrever as eq.'s de Hartree-Fock como:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{x})+\int d^3x\,\frac{e^2\rho^{(1)}(\vec{x}',\vec{x}')}{|\vec{x}-\vec{x}'|}\right\}\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x})-$$

(**)

$$-\int d^3x'\,\rho^{(1)}_\sigma(\vec{x},\vec{x}')\frac{e^2}{|x-\vec{x}'|}\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}')\equiv\varepsilon_{\vec{k}\sigma}\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{x}).$$

O termo direto pode ser interpretado como uma interação eletrostática com uma distribuição de carga

$$e\,\rho^{(1)}(\vec{x}',\vec{x}')$$

devida à presença dos outros elétrons. O termo de troca ('exchange') não tem análogo clássico. Aqui o orbital $\varphi_{\vec{k}\sigma}$ se acopla através dos termos <u>não</u> diagonais de $\rho^{(1)}$, para o mesmo spin.

Na prática, o método de HF tem que ser implementado numericamente a partir de um conjunto inicial de funções-teste $\{\varphi_{\vec{k}\sigma}\}_{(0)}$

$$\{\varphi_{\vec{k}\sigma}\}_{(0)}\longrightarrow\rho^{(1)}_{(0)}(\vec{x},\vec{x}),\ \rho^{(1)}_{\sigma(0)}(\vec{x},\vec{x}')$$

Com a matriz densidade assim construída $\rho^{(1)}_{(0)}$, resolvemos as eq.'s (**), obtendo um novo conjunto de orbitais $\{\varphi_{\vec{k}\sigma}\}_{(1)}$ e autovalores $\varepsilon_{(0)}$. O processo é continuado até obter convergência da energia $\varepsilon(\infty)$.