

Metodo di Hartree - Fock

Introduzione

Vogliamo studiare un atomo a molti elettroni.

Il modello che useremo per l'atomo è descritto dalla seguente Hamiltoniana :

$$\begin{aligned} H &= \sum_i h_i + \sum_{i < j} g_{ij} \\ &= \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} \end{aligned}$$

(nota: la seconda notazione, sebbene più prolissa, è più utile nel seguito)

dove

$$h_i = \frac{P_i^2}{2m} - \frac{Z e^2}{r_i}$$

sono Hamiltoniane di singola particella (energia cinetica e interazione con il nucleo), e

$$g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}$$

descrive l'interazione reciproca tra gli elettroni.

• Metodo di Hartree •

Il metodo di Hartree consiste nel trovare l'energia di stato fondamentale di H variazionalmente, usando come funzione di prova, un prodotto di N autofunzioni di singola particella, cioè autofunzioni delle Hamiltoniane h_i di singola particella :

$$\psi_H(1, 2, \dots, N) = \psi_{a1}(1) \psi_{a2}(2) \dots \psi_{aN}(N).$$

Queste funzioni di singola particella sono 'fittizie', nel senso che al momento possiamo ignorare come sono fatte. Per fissare le idee possiamo pensare alle autofunzioni di stato fondamentale di atomo idrogenoide.

Notiamo che questa funzione di prova non è totalmente antisimmetrica, pur avendo noi a che fare con elettroni (fermioni). Questo non è un problema grave, perché questa è solo una funzione di prova (basta che abbia una proiezione non nulla sulle autofunzioni del sistema, che devono, quelle sì, essere antisimmetriche, per il postulato di antisimmetrizzazione), ma rivela i limiti del metodo di **Hartree**, che vengono migliorati dal metodo di **Hartree - Fock**.

Si tratta di trovare il minimo del valore di aspettazione di H su queste funzioni.

Oltre alla condizione di minimo, aggiungiamo la condizione che le autofunzioni di singola particella siano normalizzate (nota : solo normalizzate, non richiediamo che siano ortogonali tra loro, nel qual caso dovremmo imporre $N \times N$ condizioni !):

$$\langle \mathbf{a}_i | \mathbf{a}_i \rangle = 1 \text{ (normalizzazione delle funzioni di singola particella).}$$

Questa condizione implica la normalizzazione dell'intera funzione di prova.

Infatti :

$$\| \mathbf{H} \| = 1$$

diventa

$$\langle \mathbf{H} | \mathbf{H} \rangle = \langle \mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \dots \ \mathbf{a}_N | \mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \dots \ \mathbf{a}_N \rangle = 1$$

$$\int (\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \dots \ \mathbf{a}_N) (\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \dots \ \mathbf{a}_N) d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N} = \int |\mathbf{a}_1|^2 |\mathbf{a}_2|^2 \dots |\mathbf{a}_N|^2 d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N}$$

e poichè ogni funzione dipende da una variabile diversa, possiamo separare gli integrali (Fubini) :

$$\int |\mathbf{a}_1|^2 d\mathbf{1} \int |\mathbf{a}_2|^2 d\mathbf{2} \dots \int |\mathbf{a}_N|^2 d\mathbf{N} = \langle \mathbf{a}_1 | \mathbf{a}_1 \rangle \langle \mathbf{a}_2 | \mathbf{a}_2 \rangle \dots \langle \mathbf{a}_N | \mathbf{a}_N \rangle = 1.$$

Quindi la normalizzazione delle autofunzioni di singola particella implica la normalizzazione della funzione di prova.

Se imponiamo che le funzioni di singola particella siano normalizzate, e quindi che lo sia la funzione di prova totale, il metodo variazionale consiste nel minimizzare il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana del sistema 'sulla' funzione di prova, cioè possiamo minimizzare il funzionale

$$\langle \mathbf{H} | \mathbf{H} | \mathbf{H} \rangle \quad \text{anziché} \quad \frac{\langle \mathbf{H} | \mathbf{H} | \mathbf{H} \rangle}{\langle \mathbf{H} | \mathbf{H} \rangle}.$$

D'altra il problema di minimizzare il funzionale diventa un problema di minimo condizionato, che affrontiamo utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange.

Valore di aspettazione dell'Hamiltoniano

Esplicitando, il valore di aspettazione di \mathbf{H} su questa funzione di prova è

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{H}(1, 2, \dots, N) | \mathbf{H} | \mathbf{H}(1, 2, \dots, N) \rangle = \\ & = \langle \mathbf{H} | \sum_i \mathbf{h}_i | \mathbf{H} \rangle + \langle \mathbf{H} | \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} | \mathbf{H} \rangle. \end{aligned}$$

Primo termine

Notiamo che la funzione di prova può essere scritta come prodotto tensoriale. D'altra parte ogni Hamiltoniana h_i agisce solo su una funzione di singola particella. Dunque, 'portando fuori il simbolo di sommatoria' (si può fare poiché sia gli operatori hamiltoniani che il prodotto scalare sono lineari) e sfruttando la condizione di normalizzazione delle funzioni di singola particella, si ha :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{a1}(\mathbf{1}) \dots \psi_{aN}(\mathbf{N}) | h_i | \psi_{a1}(\mathbf{1}) \dots \psi_{aN}(\mathbf{N}) \rangle = \\ & = \left[\langle \psi_{a1}(\mathbf{1}) | \otimes \dots \otimes \langle \psi_{aN}(\mathbf{N}) | \right] h_i \left[| \psi_{a1}(\mathbf{1}) \rangle \otimes \dots \otimes | \psi_{aN}(\mathbf{N}) \rangle \right] = \\ & = \langle \psi_{a1}(\mathbf{1}) | \psi_{a1}(\mathbf{1}) \rangle \dots \langle \psi_{ai}(\mathbf{i}) | h_i | \psi_{ai}(\mathbf{i}) \rangle \dots \langle \psi_{aN}(\mathbf{N}) | \psi_{aN}(\mathbf{N}) \rangle = \\ & 1 \cdot 1 \cdot \dots \cdot \langle \psi_{ai}(\mathbf{i}) | h_i | \psi_{ai}(\mathbf{i}) \rangle \cdot \dots \cdot 1 \cdot 1 = \langle \psi_{ai}(\mathbf{i}) | h_i | \psi_{ai}(\mathbf{i}) \rangle \end{aligned}$$

Dunque il primo termine del valore di aspettazione diventa

$$\sum_i \langle \psi_{ai}(\mathbf{i}) | h_i | \psi_{ai}(\mathbf{i}) \rangle$$

D'altra parte il "valore di aspettazione" significa un integrale, nella variabile di integrazione \mathbf{i} (variabile cumulativa di posizione e spin, che compare sia all'argomento della h_i che nell'Hamiltoniana). Poiché la variabile di integrazione è **muta**, possiamo usare sempre la stessa variabile, scrivendo

$$\sum_i \langle \psi_{ai}(\mathbf{1}) | h_1 | \psi_{ai}(\mathbf{1}) \rangle$$

(notiamo che il pedice delle h_i resta indefinito, perché abbiamo N particelle identiche in N stati diversi).

Secondo termine

Con ragionamenti analoghi arriviamo all'espressione

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_{ai}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{ai}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) \rangle.$$

Rimettendo insieme primo e secondo termine, il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana è:

$$\langle H \rangle = \sum_i \langle \psi_{ai}(\mathbf{1}) | h_1 | \psi_{ai}(\mathbf{1}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_{ai}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{ai}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) \rangle$$

Il metodo variazionale consiste nel minimizzare la seguente funzione (introducendo i moltiplicatori di Lagrange) :

$$\langle H \rangle - \sum_i \lambda_i \left[\langle \psi_{ai}(\mathbf{i}) | \psi_{ai}(\mathbf{i}) \rangle - 1 \right]$$

cioè imporre che la sua variazione sia nulla

$$\langle H \rangle - \sum_i \left[\langle \psi_{ai}(\mathbf{i}) | \psi_{ai}(\mathbf{i}) \rangle - 1 \right] = 0$$

Cominciamo con l'esplicitare la variazione dell'Hamiltoniana :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = \sum_i \langle \psi_{ai}(\mathbf{1}) | h_1 | \psi_{ai}(\mathbf{1}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_{ai}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{ai}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) \rangle + \\ + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_{aj}(\mathbf{1}) \psi_{ai}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{aj}(\mathbf{1}) \psi_{ai}(\mathbf{2}) \rangle + \text{compl. coniug.} \end{aligned}$$

(i complessi coniugati vengono fuori dal far variare i ket, oltre che i bra)

(ricorda che anche per la variazione del prodotto di due funzioni vale la regola di Leibnitz : la variazione del prodotto di due funzioni è "la variazione della prima per la seconda non variata, più la prima non variata per la variazione della seconda")

Minimizzazione del funzionale

Ora, dobbiamo affrontare il problema di minimizzare questo funzionale che dipende da N funzioni e dalle N 'costanti' ψ_{ai} .

Non so quanto sia rigoroso (?), ma la procedura usata per trovare il minimo è quella di impostare N equazioni in cui si fa variare una funzione alla volta (la k -esima), ponendo le altre variazioni a zero:

$$\delta \psi_{ai} = 0 \quad \forall i \quad k.$$

Si ha

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = \langle \psi_{ak}(\mathbf{1}) | h_1 | \psi_{ak}(\mathbf{1}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_j \langle \psi_{ak}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{ak}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) \rangle + \\ + \frac{1}{2} \sum_j \langle \psi_{aj}(\mathbf{1}) \psi_{ak}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{aj}(\mathbf{1}) \psi_{ak}(\mathbf{2}) \rangle + \text{compl. coniug.} \end{aligned}$$

Notiamo che il secondo e terzo termine differiscono per lo scambio delle variabili $\mathbf{1}$ e $\mathbf{2}$, che però sono variabili di integrazione, e quindi mute. Dunque i due termini sono uguali, e quindi li posso scrivere una volta sola sopprimendo l' $1/2$:

$$\langle H \rangle = \langle \psi_{ak}(\mathbf{1}) | h_1 | \psi_{ak}(\mathbf{1}) \rangle + \sum_j \langle \psi_{ak}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{ak}(\mathbf{1}) \psi_{aj}(\mathbf{2}) \rangle + \text{c. c.}$$

Aggiungendo i moltiplicatori di Lagrange, l'intera variazione è (ricorda che $\delta 1 = 0$ e che abbiamo posto

$$\delta \psi_{ai} = 0 \quad \forall i \quad k):$$

$$\langle \mathbf{h}_1 | \mathbf{h}_1 | \mathbf{h}_1 \rangle + \sum_{j \neq k} \langle \mathbf{h}_j | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{h}_j \rangle - \sum_k \langle \mathbf{h}_k | \mathbf{h}_k \rangle + \text{c. c.}$$

A questo punto poniamo

$$| \rangle = \left[\mathbf{h}_1 + \sum_{j \neq k} \langle \mathbf{h}_j | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{h}_j \rangle - \sum_k \right] | \mathbf{h}_k \rangle$$

da cui

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \langle \mathbf{h}_k | \rangle + \langle | \mathbf{h}_k \rangle$$

(il secondo termine è quello che prima era designato con “C. C.”).

D'altra parte, la variazione \mathbf{h}_k è arbitraria, e quindi posso porre

$$| \mathbf{h}_k \rangle = | \rangle$$

con λ costante “piccola a piacere”.

Ciò posto si ha

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \langle | \rangle + \langle | \rangle = 2 \langle | \rangle.$$

Dunque, l'equazione del metodo variazionale per minimizzare il funzionale iniziale diventa

$$2 \langle | \rangle = 0$$

e poiché $\langle | \rangle > 0$, deve essere

$$\langle | \rangle = 0 \quad | \rangle = |0\rangle.$$

Esplicitando otteniamo la k -esima equazione di Hartree :

$$\left[\mathbf{h}_1 + \sum_{j \neq k} \langle \mathbf{h}_j | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{h}_j \rangle - \sum_k \right] | \mathbf{h}_k \rangle = 0$$

$$\left[\mathbf{h}_1 + \sum_{j \neq k} \langle \mathbf{h}_j | \frac{1}{r_{12}} | \mathbf{h}_j \rangle \right] | \mathbf{h}_k \rangle = \sum_k | \mathbf{h}_k \rangle \quad (\text{k-esima equazione di Hartree})$$

nota: qui le funzioni d'onda sono fatte di una parte spaziale ed una parte di spin, così come le ‘variabili’ chiamate ‘1’ e ‘2’. Dunque i prodotti scalari sono sempre intesi come un'integrazione sulle variabili spaziali ed una somma su quelle di spin.

Considerazioni

Il sistema delle N equazioni ottenute considerando tutti i valori di k ci forniranno le funzioni ψ_{a_i} che minimizzano il valore di aspettazione dell'Hamiltoniano e quindi avremo una stima dell'autovalore dell'energia per lo stato fondamentale.

Notiamo che dobbiamo risolvere simultaneamente tutte le N equazioni, infatti in ognuna compaiono le soluzioni di tutte le altre (vedi la sommatoria).

Queste sono "equazioni di Eulero - Lagrange" (l'ha detto il prof, non mi è del tutto chiaro : queste non risolvono il moto, ma danno il potenziale, sebbene le due cose siano collegate. Inoltre entrambe sono basate su un principio variazionale).

Notiamo che si tratta di un sistema di equazioni integro-differenziali (l'operatore P^2 è un operatore differenziale). Quindi dobbiamo risolvere una cosa che è in linea di principio più complicata del "metodo diretto" per conoscere l'autovalore dell'energia, e cioè la risoluzione dell'equazione di Schrödinger.

Teniamo presente che le funzioni non sono ortogonali tra loro, e potrebbero dunque sovrapporsi (infatti ortogonale significa prodotto scalare nullo, e quindi integrale del prodotto delle funzioni nullo, e questo si ha quando le due funzioni hanno supporti (insieme di punti in cui la funzione è non nulla) distinti).

Vediamo che questo metodo, anche se impraticabile (è più difficile dell'equazione di Schrödinger) ci è molto utile per dare fondamento all'intuizione di considerare l'elettrone come una distribuzione di carica.

Infatti con una considerazione simile a quella fatta per l'integrale coulombiano, termine perturbativo per l'atomo di elio (vedi), possiamo pensare che il termine

$$\langle \psi_{a_k}(\mathbf{1}) | \sum_j \int \frac{|\psi_{a_j}(\mathbf{2})|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 | \psi_{a_k}(\mathbf{1}) \rangle = \sum_j \int \int \frac{|\psi_{a_j}(\mathbf{2})|^2 |\psi_{a_k}(\mathbf{1})|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

(valore di aspettazione..)

(ricordiamo che nelle unità di misura in cui siamo vale uno, ma al numeratore c'è la carica dell'elettrone al quadrato)

descrive l'interazione tra il k -esimo elettrone e tutti gli altri, descritti come distribuzioni di cariche la cui densità è data dal modulo quadro della funzione d'onda.

Riconosciamo in quest'equazione un'equazione agli autovalori per un operatore che assomiglia all'Hamiltoniana del sistema, e quindi potremmo pensare che le quantità ϵ_k sono le energie dei singoli elettroni. Ma così non è a causa del fattore $1/2$ che manca nel termine della sommatoria (cfr. con l'Hamiltoniana del sistema). Quindi in un certo senso è come se contassi due volte l'energia di interazione elettrone-elettrone.

[...]

il prof qui dimostra la cosa calcolandosi la somma di tutte le ϵ_k e confrontandola con l'energia totale del sistema

[...]

Potenziale medio autoconsistente

A questo punto diventa più chiaro quanto anticipato a proposito del potenziale medio autoconsistente.

Consideriamo la k -esima equazione di Hartree :

$$\left[h_1 + \sum_{j \neq k} \left\langle a_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a_j(2) \right\rangle \right] | a_k(1) \rangle = \epsilon_k | a_k(1) \rangle.$$

In effetti questa è la forma di un'equazione di Schrödinger per una singola particella, in cui compare un 'termine in più'.

Sviluppiamo le conseguenze di questa osservazione : il modello che ne viene fuori è quello di un sistema a particelle non interagenti (infatti l'operatore totale è la somma di operatori di singola particella). Tuttavia nell'operatore ('Hamiltoniana') di singola particella compare un termine che tiene conto dell'interazione con le altre particelle (infatti in esso compaiono le funzioni d'onda delle altre particelle).

Facciamo un passo indietro : siamo arrivati qui applicando un *metodo variazionale* all'Hamiltoniana 'completa', utilizzando come funzione di prova un prodotto di funzioni d'onda di atomo idrogenoide, e queste che abbiamo trovato alla fine sono appunto delle equazioni per determinare il parametro variazionale di queste funzioni d'onda di singola particella, una alla volta.

A questo punto, anziché portare fino in fondo il metodo perturbativo, forti dell'osservazione di cui sopra (forma simile ad un'equazione di Schrödinger), possiamo seguire un'altra strada.

Convinti dell'idea di 'operatore di singola particella', con un termine correttivo che tenga conto dell'interazione con le altre (potenziale centrale medio) calcoliamo la seguente quantità

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \left\langle a_k(1) a_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a_i(2) a_k(1) \right\rangle.$$

Le funzioni d'onda siano il prodotto di una parte spaziale ed una di spin.

Per la sola parte spaziale si può scrivere il prodotto scalare come un integrale :

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int | a_k(\vec{r}_1) |^2 \frac{1}{r_{12}} | a_i(\vec{r}_2) |^2 d^3\vec{r}_2.$$

Questa formula ci è suggerita da due considerazioni (suppongo):

a) poiché il modulo quadro della funzione d'onda dà la probabilità di presenza, e ricordando che al numeratore di $1/r_{12}$ c'è una carica dell'elettrone al quadrato (che in unità atomiche vale 1), l'integrale assume il significato fisico di potenziale di interazione elettrostatica tra l'*i*-esimo e il *k*-esimo elettrone.

b) guardando all'operatore di singola particella, questo è il valore di aspettazione sullo stato a_k della quantità

$\sum_{j \neq k} \left\langle a_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a_j(2) \right\rangle$, che sappiamo avere il significato di "parte uguale per tutte le particelle del potenziale di interazione tra le particelle".

Possiamo renderlo a simmetria centrale integrandolo sull' "angolo sferico" e dividendo per 4π ; e poi possiamo renderlo medio sommando su *k* e dividendo per *N*.

Processo iterativo

A questo punto, poiché questa quantità contiene le autofunzioni di singola particella, bisogna mettere in atto un processo iterativo.

Partiamo dalle autofunzioni di atomo idrogenoide, calcoliamo come appena descritto il potenziale centrale medio, e poi risolviamo delle equazioni ‘tipo Schrödinger’ per singola particella (equazioni di Hartree). Tuttavia, utilizzando nell’espressione dell’operatore a due corpi le autofunzioni di atomo idrogenoide, abbiamo disaccoppiato le equazioni, perché ognuna contiene solo la k -esima autofunzione incognita di singola particella, e le autofunzioni di atomo idrogenoide, che sono note.

Quando abbiamo risolto tutte le N equazioni di Hartree in questo modo, abbiamo k autofunzioni di singola particella, che possiamo utilizzare come abbiamo fatto nel primo ‘step’ con le funzioni di atomo idrogenoide, per ricalcolare il potenziale medio. Se otteniamo lo stesso potenziale (nell’approssimazione desiderata) del passo precedente, diciamo che tale potenziale è autoconsistente, e dunque prendiamo per buone le autofunzioni di singola particella ottenute, da cui possiamo costruire un’autostato (determinante di Slater); in caso contrario, reiteriamo il processo.

Dunque questo processo iterativo ci porta ad una ‘stima’ dell’autofunzione di stato fondamentale dell’atomo, e anche ad un’espressione del potenziale centrale medio (autoconsistente).

Notiamo che la stima così ottenuta per l’autostato fondamentale è molto rozza, e praticamente inaccettabile, in quanto per costruzione non è antisimmetrica per scambio di particelle. Questo problema viene ovviato dal seguente metodo di Hartree-Fock.

• **Metodo di Hartree - Fock** •

Anche in questo caso partiamo col cercare con il metodo variazionale l’autovalore fondamentale dell’energia di un atomo a N elettroni.

La differenza col metodo di Hartree è che questa volta useremo come funzione di prova un determinante di Slater, anziché un semplice prodotto di funzioni di singola particella.

* **Studio preliminare** *

Come studio preliminare calcoliamo l’elemento di matrice di un operatore ad un corpo e di un operatore a due corpi tra due stati di un sistema di N particelle, descritti ognuno da un determinante di Slater.

Consideriamo dunque due stati del sistema rappresentandoli con due determinanti di Slater :

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \dots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \dots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \dots & a_N(N) \end{vmatrix}$$

e

$$B = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} b_1(1) & b_2(1) & \dots & b_N(1) \\ b_1(2) & b_2(2) & \dots & b_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_1(N) & b_2(N) & \dots & b_N(N) \end{vmatrix}$$

- Operatore a 1 corpo

Posto

$$F = \sum_{i=1}^N f_i$$

dove f_i sono operatori tutti uguali, ma agenti ognuno sulla variabile i -esima, calcoliamo i vari elementi di matrice, cioè i valori dell'operatore 'tra' i due stati del sistema rappresentati da determinanti di Slater :

Caso a)

Elemento 'sulla diagonale' (cioè tra due stati uguali)

$$\langle A|F|A \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \dots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \dots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \dots & a_N(N) \end{vmatrix} \sum_{i=1}^N f_i \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \dots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \dots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \dots & a_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle =$$

utilizzando quanto visto nel caso a due particelle (vedi conti espliciti) si ha :

$$= \sum_{i=1}^N \langle a_i(1) | f_i | a_i(1) \rangle$$

Commento : sviluppando i determinanti, l'operatore f_1 compare $N!$ volte, poi compare $N!$ volte l'operatore f_2 , e così via, e quindi si semplifica la costante di normalizzazione.

In ogni termine dello sviluppo c'è l'elemento di matrice di un operatore f_i , e poi $N-1$ prodotti scalari tra funzioni di singola particella (dette 'orbitali'), che essendo normalizzate fanno 1

Poi, con la storia dell'variabile muta di integrazione, rimane solo la sommatoria sugli stati, e si arriva alla formula di cui sopra.

Elemento fuori della diagonale

$$\langle A|F|B \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \dots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \dots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \dots & a_N(N) \end{vmatrix} \sum_{i=1}^N f_i \begin{vmatrix} b_1(1) & b_2(1) & \dots & b_N(1) \\ b_1(2) & b_2(2) & \dots & b_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_1(N) & b_2(N) & \dots & b_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle$$

analogamente a quanto visto per un sistema a due particelle (vedi), abbiamo due casi (salto i conti)

Caso b)

Se i due determinanti differiscono solo per un orbitale, diciamo a_k b_k , si ha

$$\langle A|F|B \rangle = \pm \langle a_k(1)|f_1|b_l(1) \rangle$$

dove il segno è '+' se i due orbitali diversi stanno nella stessa colonna oppure se occorre un numero pari di permutazioni di colonne per riportare le due matrici alla situazione in cui tutte le colonne sono uguali meno una; '-' se questo numero di permutazioni è dispari.

Caso c)

se i due determinanti differiscono per più di un orbitale (almeno due orbitali differenti), si ha

$$\langle A|F|B \rangle = 0$$

- Operatore a due corpi

Posto

$$G = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} = \sum_{i < j} g_{ij}$$

dove g_{ij} è un operatore sempre uguale, che agisce sulla coppia particelle i e j , e la somma è fatta in quel modo perché ciò che interessa è il potenziale di interazione del sistema, quindi non bisogna contare due volte ogni coppia, e ogni particella non interagisce con se stessa.

Caso a)

Elemento sulla diagonale

$$\langle A|G|A \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \dots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \dots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \dots & a_N(N) \end{vmatrix} \sum_{i < j} g_{ij} \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \dots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \dots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \dots & a_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle$$

sviluppando si ha [...]

$$\langle A|G|A \rangle = \sum_{k < l} [\langle a_k(1)a_l(2)|g_{12}|a_k(1)a_l(2) \rangle - \langle a_k(1)a_l(2)|g_{12}|a_l(1)a_k(2) \rangle]$$

dove i primi termini sono detti **termini diretti**, e i secondi **termini di scambio**.

Elemento fuori della diagonale

Caso b)

se i due determinanti differiscono per un solo orbitale (ad es. $\mathbf{a}_k \rightarrow \mathbf{b}_l$)

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{G} | \mathbf{B} \rangle = \pm \sum_{i \neq k} [\langle \mathbf{a}_k(1) \mathbf{a}_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{b}_l(1) \mathbf{a}_i(2) \rangle - \langle \mathbf{a}_k(1) \mathbf{a}_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{a}_i(1) \mathbf{b}_l(2) \rangle]$$

dove il segno è + o - a seconda che $l-k$ è pari o dispari rispettivamente, e la somma è sugli $N-1$ termini uguali nei due determinanti.

Caso c)

se i due determinanti differiscono per due orbitali (ad es. $\mathbf{a}_k \rightarrow \mathbf{b}_m$ e $\mathbf{a}_l \rightarrow \mathbf{b}_n$)

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{G} | \mathbf{B} \rangle = \pm \langle \mathbf{a}_k(1) \mathbf{a}_l(2) | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{b}_m(1) \mathbf{b}_n(2) \rangle - \langle \mathbf{a}_k(1) \mathbf{a}_l(2) | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{b}_n(1) \mathbf{b}_m(2) \rangle$$

dove il segno è + se ci vuole un numero pari di spostamenti (unitari) per portare \mathbf{b}_m nella colonna k e \mathbf{b}_n nella colonna l (quindi anche se le colonne sono le stesse), e viceversa - se il numero è dispari.

Anche in questo caso parliamo di termine diretto e termine di scambio.

Caso d)

se i due determinanti differiscono per più di due orbitali

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{G} | \mathbf{B} \rangle = 0$$

(infatti nello sviluppare i prodotti, ciascun termine conterrà almeno due stati che sono ortogonali tra loro, e quindi ogni termine si annulla)

Riassunto

In realtà ne seguito ci serviranno solo gli 'elementi sulla diagonale', di cui riassumiamo qui le espressioni :

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{F} | \mathbf{A} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{a}_i(1) | \mathbf{f}_1 | \mathbf{a}_i(1) \rangle$$

$$\langle \mathbf{A} | \mathbf{G} | \mathbf{A} \rangle = \sum_{k < l} [\langle \mathbf{a}_k(1) \mathbf{a}_l(2) | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{a}_k(1) \mathbf{a}_l(2) \rangle - \langle \mathbf{a}_k(1) \mathbf{a}_l(2) | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{a}_l(1) \mathbf{a}_k(2) \rangle]$$

*** Applicazione del metodo di Hartree - Fock ***

Il metodo consiste nel trovare l'energia di stato fondamentale di un atomo a N elettroni con il teorema variazionale, usando come funzione di prova un determinante di Slater.

L'Hamiltoniana del sistema è

$$H = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij}$$

dove

$$h_i = \frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

è un Hamiltoniana di singola particella e

$$g_{ij} = \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

è il potenziale di interazione tra coppie di elettroni.

Stabilito che la funzione di prova è

$$| \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

dove le ψ_i sono autofunzioni di singola particella (atomo idrogenoide)

A questo punto, sulla base dello studio preliminare di cui sopra, vogliamo calcolare il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana su tale funzione di prova.

$$\begin{aligned} E[| \rangle] &= \langle | H | \rangle = \\ &= \sum_i \langle \psi_i(1) | h_1 | \psi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\langle \psi_i(1) \psi_j(2) | g_{12} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle - \\ &\quad - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | g_{12} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle] \end{aligned}$$

dove il secondo e terzo termine sono detti termine diretto e termine di scambio.

Bisogna però ricordarsi che i risultati dello studio preliminare sono subordinati (crucialmente) all'ipotesi di ortonormalità delle funzioni di singola particella che compongono il determinante di Slater.

Dovendo ricercare il minimo di questo funzionale, dobbiamo quindi imporre tale condizione di ortonormalità, pervenendo ad un problema di minimo condizionato, con gli N^2 vincoli

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$$

(sono N^2 condizioni, quante le possibili scelte della coppia $i j$).

Dunque nello scrivere la condizione di minimo introduciamo N^2 moltiplicatori di Lagrange λ_{kl} :

$$E[\psi] - \sum_{kl} \lambda_{kl} \langle k | l \rangle = 0$$

In altre parole i moltiplicatori di Lagrange costituiscono una matrice $N \times N$. Possiamo 'semplificare' il calcolo utilizzando la seguente proposizione.

Proposizione (sui moltiplicatori di Lagrange)

La matrice dei moltiplicatori di Lagrange è hermitiana.

dim.

scriviamo la complessa coniugata dell'ultima equazione:

$$E[\psi] - \sum_{kl} \lambda_{kl} \langle k | l \rangle = 0$$

$$E[\psi] - \sum_{kl} \lambda_{kl} \langle l | k \rangle = 0$$

ho utilizzato il fatto che l'Hamiltoniano è un operatore hermitiano, e quindi il suo autovalore (valore di aspettazione 'sulla') è reale.

Poiché gli indici della sommatoria sono muti, li rinomino (cioè li scambio):

$$E[\psi] - \sum_{kl} \lambda_{lk} \langle k | l \rangle = 0$$

ora sottraiamo membro a membro quest'equazione con quella iniziale, ottenendo

$$\sum_{kl} (\lambda_{kl} - \lambda_{lk}) \langle k | l \rangle = 0$$

poiché la variazione è non nulla per definizione, deve essere

$$(\lambda_{kl} - \lambda_{lk}) = 0 \quad \forall k, l$$

$$\lambda_{kl} = \lambda_{lk} \quad \forall k, l$$

cioè la matrice (λ_{kl}) è hermitiana.

CVD

Grazie a questa proposizione possiamo dimostrare che in realtà sono necessari solo N moltiplicatori di Lagrange

Infatti se la matrice dei moltiplicatori di Lagrange è hermitiana, allora è certamente diagonalizzabile.

Per definizione questo significa che esiste una trasformazione unitaria U che applicata alla matrice λ_{kl} la rende diagonale.

Possiamo applicare questa trasformazione a tutti i termini della condizione di minimo, effettuando in pratica un *cambio di riferimento*.

Altra cosa essenziale è che il cambiamento di riferimento in questione è una trasformazione unitaria, e a seguito di una trasformazione unitaria un determinante cambia solo per un ininfluente fattore di fase!

E dunque la funzione di prova, che è un determinante (di Slater) rimane semplicemente moltiplicata per un fattore di fase.

Infatti devo moltiplicare (ogni elemento de?) la matrice del determinante di Slater per la matrice unitaria del cambio di base, a destra e a sinistra, ma il determinante di tale matrice è a modulo unitario per definizione, e quindi rimane un fattore di fase.

Nella sommatoria dell'ultimo termine saranno non nulli solo i termini 'diagonali' in cui compare λ_{kk} .

Questo significa in altri termini che esiste una base in cui le funzioni di singola particella (orbitali) sono ortogonali.

Infatti in questa base la condizione di ortonormalizzazione 'diventa' una condizione di sola normalizzazione.

(nota : questo discorso del cambio di riferimento sta fatto bene sul Bransden)

Dunque, posto

$$\psi = \sum_l c_l \phi_l$$

la condizione di minimo si può scrivere

$$E[\psi] - \sum_l \lambda_l \langle \phi_l | \psi \rangle = 0$$

dove compaiono solo N moltiplicatori di Lagrange.

Sviluppiamo ora la variazione del solo valore di aspettazione dell'Hamiltoniana.

$$\begin{aligned} E[\psi] &= \langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle = \\ &= \sum_i \langle \phi_i(1) | \mathbf{h}_1 | \phi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_j \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle + \right. \\ &\quad + \sum_n \sum_m \langle \phi_m(1) \phi_n(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_m(1) \phi_n(2) \rangle - \\ &\quad - \sum_o \sum_p \langle \phi_o(1) \phi_p(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_p(1) \phi_o(2) \rangle - \\ &\quad \left. - \sum_r \sum_q \langle \phi_q(1) \phi_r(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_r(1) \phi_q(2) \rangle \right] + c. c. \end{aligned}$$

dove abbiamo ‘separato le sommatorie’ per chiarezza; inoltre ricordiamo che il complesso coniugato (di tutta l’espressione) nasce dal fare la variazione dei ket, oltre che dei bra.

Facendo variare una sola funzione ψ_k alla volta in ogni somma si ha :

$$\begin{aligned}
 = & \langle \psi_k(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \frac{1}{2} \left[\sum_j \langle \psi_k(1) \psi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(1) \psi_j(2) \rangle + \right. \\
 & + \sum_m \langle \psi_m(1) \psi_k(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_m(1) \psi_k(2) \rangle - \\
 & - \sum_p \langle \psi_k(1) \psi_p(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_p(1) \psi_k(2) \rangle - \\
 & \left. - \sum_q \langle \psi_q(1) \psi_k(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(1) \psi_q(2) \rangle \right] + \text{c. c.}
 \end{aligned}$$

e, rinominando gli indici muti delle sommatorie

$$\begin{aligned}
 = & \langle \psi_k(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left[\langle \psi_k(1) \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(1) \psi_i(2) \rangle + \right. \\
 & + \langle \psi_i(1) \psi_k(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(1) \psi_k(2) \rangle - \\
 & - \langle \psi_k(1) \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(1) \psi_k(2) \rangle - \\
 & \left. - \langle \psi_i(1) \psi_k(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(1) \psi_i(2) \rangle \right] + \text{c. c.}
 \end{aligned}$$

Notiamo ora (in maniera analoga a quanto fatto per il metodo di Hartree) che il secondo e terzo termine, così come il quarto e quinto, cambiano solo per lo scambio delle variabili **1** e **2**, che però sono variabili di integrazione, e quindi sono mute e si possono scambiare, mentre l’operatore \mathbf{g}_{12} è simmetrico.

Quindi detti termini sono uguali, e dunque li sommo, facendo sparire l’1/2 :

$$\begin{aligned}
 = & \langle \psi_k(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_{i,k} \left[\langle \psi_k(1) \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(1) \psi_i(2) \rangle - \right. \\
 & \left. - \langle \psi_k(1) \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(1) \psi_k(2) \rangle \right] + \text{c. c.}
 \end{aligned}$$

Dunque a questo punto la condizione di minimo è

$$\begin{aligned}
 & \langle \psi_k(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_{i,k} \left[\langle \psi_k(1) \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(1) \psi_i(2) \rangle - \right. \\
 & \left. - \langle \psi_k(1) \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(1) \psi_k(2) \rangle \right] - \langle \psi_k | \psi_k \rangle + \text{c. c.} = 0
 \end{aligned}$$

(per l’ultimo termine ricorda che stiamo facendo variare un orbitale alla volta, cioè le variazioni degli altri sono poste a zero)

Sempre in maniera analoga a quanto fatto per il metodo di Hartree, pongo

$$| \rangle = h_1 | \rangle_k^{(1)} + \sum_{i \neq k} \langle \rangle_i^{(2)} | \rangle_{i2} | \rangle_i^{(2)} | \rangle_k^{(1)} - \\ - \sum_{i \neq k} \langle \rangle_i^{(2)} | \rangle_{i2} | \rangle_k^{(2)} | \rangle_i^{(1)} - | \rangle_k | \rangle_k^{(1)}$$

(nota : a differenza del metodo di Hartree in quest'espressione, per come è fatto il termine di scambio, non si può mettere in evidenza nessun vettore)

Dunque la condizione di minimo si scrive

$$\langle \rangle_k^{(1)} | \rangle + c. c. = 0.$$

e, data l'arbitrarietà della variazione $| \rangle_k$, posso porre

$$| \rangle_k = | \rangle$$

con ϵ quantità piccola a piacere.

Dunque la condizione di minimo diventa

$$2 \langle \rangle | \rangle = 0 \quad | \rangle = | 0 \rangle$$

e cioè

$$\boxed{h_1 | \rangle_k^{(1)} + \sum_{i \neq k} \langle \rangle_i^{(2)} | \rangle_{i2} | \rangle_i^{(2)} | \rangle_k^{(1)} - \\ - \sum_{i \neq k} \langle \rangle_i^{(2)} | \rangle_{i2} | \rangle_k^{(2)} | \rangle_i^{(1)} - | \rangle_k | \rangle_k^{(1)} = 0}$$

nota : il fatto di escludere il termine $i = k$ nelle somme è superfluo, perché quando $i = k$ il termine diretto e quello di scambio diventano uguali e si annullano.

Mettendo a sistema le N equazioni ottenute facendo variare k si ottengono le **equazioni di Hartree - Fock**.

Commenti sulle equazioni di Hartree-Fock

- una prima differenza con le equazioni di Hartree sta proprio nell'aver accettato nelle sommatorie anche i termini $i=k$. Infatti in questo modo il termine diretto ed il termine di scambio sono uguali per tutte le equazioni di H.-F., mentre il termine diretto delle equazioni di Hartree era diverso per ognuna delle equazioni, proprio perché mancava il termine k -esimo della sommatoria.
- la forma delle equazioni di H.-F. è del tipo 'equazione di Schrödinger', cioè un'equazione agli autovalori per un certo operatore.

Per renderla più espressiva possiamo definire il **potenziale di Hartree-Fock** nel modo seguente :

$$V = -\frac{Z}{r_i} + \sum_i V_i^d + \sum_i V_i^{ex}$$

dove abbiamo utilizzato le seguenti definizioni di ‘operatore potenziale diretto’ :

$$V_i^d | a_k(1) \rangle \equiv \langle a_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | a_i(2) \rangle | a_k(1) \rangle$$

e ‘operatore potenziale di scambio’ :

$$V_i^{ex} | a_k(1) \rangle \equiv \langle a_i(1) | \frac{1}{r_{12}} | a_k(1) \rangle | a_i(2) \rangle.$$

Come possiamo vedere il potenziale diretto è rappresentato da un semplice operatore di moltiplicazione, mentre il potenziale di scambio è rappresentato da un operatore a nucleo integrale.

- Esaminiamo i due termini diretto e di scambio :

potenziale coulombiano (o diretto)

il termine

$$\sum_i \langle a_i(2) | g_{12} | a_i(2) \rangle | a_k(1) \rangle = \left(e^2 \int \sum_i \frac{|a_i(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right) | a_k(\vec{r}_1) \rangle$$

si può ‘leggere’ come un potenziale esterno in cui sono immersi gli elettroni, e che è dovuto alla somma di distribuzioni di carica di elettrone la cui densità è data dal modulo quadro degli orbitali. Nota che, come osservato poc’anzi, la somma si può estendere a tutti gli orbitali, anche il k -esimo che ‘ne risente’. Sarà il termine di scambio ad ‘aggiustare le cose’.

Dunque possiamo dire che questo termine esprime un potenziale dovuto a tutti gli elettroni compreso quello che ne risente.

L’operatore tra parentesi non dipende dallo spin. Infatti (vedi notazione di Dirac) compare lo stesso stato sia come bra che come ket; l’operatore g_{12} agisce solo sulla parte spaziale, e quindi le due parti di spin vanno fuori dall’integrale, e poiché sono normalizzate, fanno 1.

potenziale di scambio

il termine

$$\sum_i \langle a_i(2) | g_{12} | a_k(2) \rangle | a_i(1) \rangle$$

si può leggere come un operatore a nucleo integrale applicato a $| a_k \rangle$.

Vediamo innanzitutto che tale operatore dipende dallo spin degli stati $| a_k \rangle$ e $| a_i \rangle$.

Infatti, se la parte di spin di k è opposta alla parte di spin di i , poiché si integra su una variabile che ‘comprende la variabile di spin’, alla fine viene zero.

Per tenere conto di ciò, nell’esplicitare tale termine dobbiamo introdurre una delta di Kroneker :

$$\sum_i \langle \psi_i(2) | g_{12} | \psi_k(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle = \int \left[\sum_i (m_s^i, m_s^k) \psi_i(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{r}_1) \right] \psi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_2$$

[...]densità di scambio[...]

- Le equazioni di Hartree - Fock sono più complicate di quelle di Hartree, soprattutto per la presenza del potenziale di scambio, che è un potenziale non locale cioè non è una funzione del punto, da moltiplicare semplicemente per lo stato dell'elettrone in questione, ma è un operatore a nucleo integrale che dipende dagli stati di tutti i rimanenti elettroni.

Tuttavia la presenza del potenziale di scambio è cruciale per tutta una serie di importanti proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree - Fock (vedi oltre).

• **Potenziale autoconsistente**

Altro importante commento da fare riguarda il fatto che ognuna delle equazioni contiene tutte le soluzioni, cioè si tratta di equazioni accoppiate.

Per un approccio più ‘praticabile’ si possono risolvere in maniera ricorsiva.

Si può cioè mettere in atto un processo iterativo simile a quello descritto alla fine del metodo di Hartree (vedi).

Per sommi capi si tratta di ricercare il potenziale (almeno il termine diretto) senza risolvere materialmente le equazioni.

Questo significa che non cerchiamo subito di risolvere le equazioni ma utilizziamo un ‘suggerimento’ che ci viene dalla loro forma.

Il suggerimento consiste nel fatto che la funzione di prova è un determinante di Slater formato da funzioni che risolvono delle equazioni ‘tipo Schrödinger’ per un atomo idrogenoide (con in più un potenziale che tiene conto dell’interazione).

Allora, seguendo questo ‘suggerimento’, prendiamo delle autofunzioni di atomo idrogenoide, e con queste calcoliamo il termine diretto e il termine di scambio (potenziali di interazioni, vedi potenziale coulombiano e potenziale di scambio).

Con questi potenziali si possono risolvere le equazioni di H-F più facilmente, in quanto non sono più accoppiate.

Le soluzioni così ottenute possono essere utilizzate per calcolare nuovamente i due potenziali.

Questo processo iterativo si arresta quando due calcoli successivi delle soluzioni portano allo stesso risultato.

Questo metodo (e le osservazioni sui potenziali fatte in precedenza) servono comunque anche a suffragare l’idea di potenziale medio autoconsistente.

Teoria di Thomas - Fermi - Dirac

si può includere il termine di scambio nel modello di Thomas - Fermi [...]

Proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree - Fock

- Proprietà a) (ortogonalità)

le soluzioni delle equazioni di H.-F. (cioè *i singoli orbitali*, che poi andranno a comporre i determinanti di Slater che rappresentano lo stato fondamentale del sistema) sono ortogonali tra loro

dim.

Scriviamo l'equazione di Hartree - Fock relativa all'orbitale **k**-esimo :

$$\mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_i \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle - \sum_i \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle = \epsilon_k | \psi_k(1) \rangle$$

e scriviamo anche la sua aggiunta

$$\langle \psi_j(1) | \mathbf{h}_1 + \sum_i \langle \psi_j(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle - \sum_i \langle \psi_i(1) | \langle \psi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle = \epsilon_j \langle \psi_j(1) |$$

moltiplichiamo scalarmente la prima per il bra $\langle \psi_j |$ e la seconda per il ket $|\psi_k\rangle$ si ha

$$\langle \psi_j(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_i \langle \psi_j(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle - \sum_i \langle \psi_j(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle = \epsilon_k \langle \psi_j(1) | \psi_k(1) \rangle$$

e

$$\langle \psi_j(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_i \langle \psi_j(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle - \sum_i \langle \psi_j(2) | \langle \psi_i(1) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle = \epsilon_j \langle \psi_j(1) | \psi_k(1) \rangle$$

poiché gli operatori \mathbf{h}_1 \mathbf{g}_{12} sono hermitiani, i primi tre termini sono uguali, e quindi sottraendo termine a termine si ha

$$(\epsilon_k - \epsilon_j) \langle \psi_k(1) | \psi_j(1) \rangle = 0$$

e questa equazione esprime proprio l'ortogonalità tra le ψ_k , infatti se ψ_k e ψ_j deve essere per forza nullo il loro prodotto scalare.

CVD

notiamo che la presenza del termine di scambio è essenziale a questa proprietà.

Notiamo altresì che all'inizio abbiamo espressamente richiesto la proprietà di ortogonalità al metodo di Hartree - Fock, introducendo i moltiplicatori di Lagrange.

- **Proprietà b)** (Teorema di Koopman : energia di ionizzazione)

i) La somma $\sum_k \epsilon_k$ non è l'energia totale del sistema! (commento analogo è stato fatto per il metodo di Hartree)

ii) La quantità ϵ_k rappresenta la differenza di energia totale tra il sistema studiato e quello con $N-1$ elettroni che si ottiene eliminando il k -esimo, nell'ipotesi che questa modifica non cambia lo stato dei rimanenti elettroni.

dim. i)

L'energia totale del sistema è :

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = \sum_i \langle \psi_i(1) | h_1 | \psi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\langle \psi_i(1) \psi_j(2) | g_{12} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | g_{12} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle]$$

mentre la somma delle ϵ_k è:

$$\sum_i \epsilon_i = \sum_i \langle \psi_i(1) | h_1 | \psi_i(1) \rangle + \sum_i \sum_j [\langle \psi_i(1) \psi_j(2) | g_{12} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | g_{12} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle]$$

notare la mancanza del fattore 1/2.

Dunque se prendo quest'ultima come energia totale, è come se stessi calcolando due volte sia il termine diretto che quello di scambio.

Questo ci dice che le soluzioni delle equazioni di Hartree - Fock non sono interpretabili come stati di singola particella.

Vediamo come, facendo opportune ipotesi, queste si possono interpretare come energie di ionizzazione di singola particella.

dim. ii)

Passiamo ora a dimostrare la **seconda parte della tesi** (Teorema di Koopman, vedi enunciato).

Scriviamo l'energia del sistema nello stato $= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} :$

$$\begin{aligned} E &= \langle \mathbf{H} \rangle = \\ &= \langle \psi_i(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_i(1) | \langle \psi_j(2) | 1/r_{12} | \psi_j(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_i(1) | \langle \psi_j(2) | 1/r_{12} | \psi_j(2) \rangle | \psi_j(1) \rangle \end{aligned}$$

Consideriamo ora la k -esima equazione di H.-F. :

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_{i \neq k} \langle \psi_i(2) | 1/r_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle - \\ - \sum_{i \neq k} \langle \psi_i(2) | 1/r_{12} | \psi_k(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle - \epsilon_k | \psi_k(1) \rangle = 0 \end{aligned}$$

Ricordiamo che le somme possono essere estese anche al caso $i=k$ in quanto in tal caso i due termini diretto e di scambio sono uguali e si elidono :

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_i \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle - \\ - \sum_i \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle = \epsilon_k | \psi_k(1) \rangle \end{aligned}$$

Seguendo l'analogia tra questa e un'equazione di Schrödinger di singola particella, calcoliamo l'«energia totale», cioè moltiplichiamo scalarmente e sinistra per $\langle \psi_k |$ e sommiamo su k :

$$\begin{aligned} \sum_k \epsilon_k = \sum_k \langle \psi_k(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle + \sum_k \sum_i \langle \psi_k(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle - \\ - \sum_k \sum_i \langle \psi_k(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle \end{aligned}$$

Poniamo per semplicità

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_k &\equiv \langle \psi_k(1) | \mathbf{h}_1 | \psi_k(1) \rangle \\ \mathbf{J}_{ki} &\equiv \langle \psi_k(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_i(2) \rangle | \psi_k(1) \rangle \\ \mathbf{K}_{ki} &\equiv \langle \psi_k(1) | \langle \psi_i(2) | \mathbf{g}_{12} | \psi_k(2) \rangle | \psi_i(1) \rangle \end{aligned}$$

Torniamo ora alla 'vera' energia totale del sistema, e scriviamola nel caso in cui il sistema contenga $N+1$ elettroni :

$$E_{N+1} = \sum_{k=1}^N I_k + I_{N+1} + \sum_{k=1}^N \sum_{i < k} (J_{ik} - K_{ik}) + \sum_{k=1}^N (J_{(N+1)k} - K_{(N+1)k})$$

Notiamo che abbiamo adottato in questo caso la scelta di scrivere le somme senza l'1/2 ma con $i < k$. Entrambe le somme su sono poi 'spezzate' in due termini per rendere il discorso più semplice nel seguito.

Scriviamo anche l'energia totale di un altro sistema, di N elettroni, dove quello mancante è proprio quello $N+1$ -esimo :

$$E_N = \sum_{k=1}^N I'_k + \sum_{k=1}^N \sum_{i < k} (J'_{ik} - K'_{ik})$$

Ora, nell'ipotesi che

$$I_k = I'_k \quad ; \quad J_k = J'_k \quad ; \quad K_k = K'_k$$

si ha che la differenza tra queste due energie totali è proprio $E_{N+1} - E_N$

$$E_{N+1} - E_N = I_{N+1} + \sum_{k=1}^N (J_{(N+1)k} - K_{(N+1)k}) = E_{N+1}$$

Di nuovo per questa proprietà è cruciale la presenza del potenziale di scambio.

Definizione di sottoshell

Per sottoshell completa si intende un insieme di elettroni che hanno egual numero quantico principale n e orbitale l e tutti i possibili valori dei numeri quantici magnetico m_l e di spin m_s .

Ma a questo punto bisogna chiarire in che senso devono essere interpretati questi numeri quantici.

Ricordiamo che sia nell'espressione del termine diretto che in quella del termine di scambio compaiono delle sommatorie che contengono delle autofunzioni di singola particella in potenziale centrale (orbitali).

In particolare gli orbitali sono funzioni 'di singola particella' che compongono la funzione di prova che abbiamo usato per il metodo variazionale.

Queste funzioni si dicono 'di singola particella' anche perché soddisfano le equazioni di Hartree-Fock, che hanno la forma di equazioni di Schrödinger di singola particella.

Queste 'equazioni di Schrödinger' hanno come 'potenziale' proprio quello di cui vorremmo dimostrare la simmetria sferica.

Si dimostra (vedi) che le autofunzioni di una particella in un potenziale centrale hanno sempre la forma di una parte radiale (che dipende in generale dall'energia e da l) e da una parte angolare rappresentata da armoniche sferiche (che quindi dipende da l e m).

Allora, anche se sembra una forzatura, prima di andare avanti facciamo l'ipotesi che la forma di questi orbitali sia

proprio questa, e cioè il prodotto di una parte radiale per un armonica sferica.

(Verificare se ho capito bene, ma anche il Bransden sembra introdurla come ipotesi, vedi pag 331, formula [7.147] «we shall assume..»)

Questa ipotesi è abbastanza verosimile, in quanto stiamo dicendo che le ‘autofunzioni di singola particella’ hanno la forma di funzioni di atomo idrogenoide.

In altre parole stiamo ipotizzando che gli elettroni in un atomo a molti elettroni si comportano in maniera simile a come si comportano nell’atomo di idrogeno.

Infine diciamo che il fatto che le funzioni d’onda di singola particella abbiano la forma di ‘parte radiale e armonica sferica’ suggerisce che gli indici l e m delle armoniche sferiche vengano interpretati come numeri quantici associati ai ‘momenti angolari di singola particella’.

Dunque per ‘calcolato su una sottoshell completa’ si intende che si calcola il valore di aspettazione del potenziale su uno stato rappresentato da un determinante di Slater composto da tutti gli orbitali con un fissato valore di $(n$ ed l e tutti i possibili valori di m (e cioè quelli che vanno da $-l$ ed l).

- Proprietà c) (sottoshell complete)

Il termine diretto e il termine di scambio hanno delle particolari proprietà se vengono calcolati per delle sottoshell complete.

In particolare :

- i) Il potenziale diretto, se viene valutato su una sottoshell piena, è a simmetria sferica.
- ii) Il potenziale di scambio gode della stessa proprietà, ed inoltre succede che da che era non locale diventa **locale**.

dimostrazioni

dim. i) Potenziale diretto

la somma dei termini di potenziale diretto per ogni elettrone di una sottoshell piena è :

$$V_d(\vec{r}_1) = 2 \sum_{m=-l}^l \langle u_{n'l'm}(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_{n'l'm}(\vec{r}_2) \rangle$$

$$= 2 \sum_{m=-l}^l \int \frac{|u_{n'l'm}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

(il fattore due tiene conto dei due possibili stati di spin)

dove sappiamo che le autofunzioni di singola particella (particella in campo centrale) hanno la forma

$$u_{n'l'm}(\vec{r}_j) = R_{n'l}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

cioè parte radiale e parte angolare (armoniche sferiche).

Voglio provare che $V_d(\vec{r}_i)$ è a simmetria sferica.

Se il potenziale centrale è un potenziale coulombiano, la parte radiale è data dai polinomi associati di Laguerre, e si ha

$$u_{n,l,m}(\vec{r}_j) = r_j P_{n,l}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

esplicitando si ha

$$\begin{aligned} V_d(\vec{r}_i) &= 2 \sum_{m=-l}^l \int \frac{|r_j P_{n,l}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_j = \\ &= 2 \int |P_{n,l}(r_j)|^2 \sum_{m=-l}^l \frac{|Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2}{r_{ij}} dr_j d\Omega_j \end{aligned}$$

(perplessità (?)) : dove è andato a finire l' "r²" ? uno sta dentro a d (jacobiano) ma l'altro?)

Sfruttiamo ora il teorema di addizione delle armoniche sferiche :

$$\sum_{m=-l}^l |Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2 = \frac{2l+1}{4}$$

dunque

$$\begin{aligned} V_d(\vec{r}_i) &= 2 \int |P_{n,l}(r_j)|^2 \frac{2l+1}{4} \frac{1}{r_{ij}} dr_j d\Omega_j = \\ &= 2 \frac{2l+1}{4} \int_0^\infty |P_{n,l}(r_j)|^2 \left[\int_{\text{sfera}} \frac{1}{r_{ij}} d\Omega_j \right] dr_j \end{aligned}$$

ora, come abbiamo fatto per l'atomo di elio (vedi), sviluppando la quantità 1/r_{ij} si ha

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

dove

$$r_{<} = \min \{r_i, r_j\} \text{ e } r_{>} = \max \{r_i, r_j\}$$

e dunque

$$\int_{\text{sfera}} \frac{1}{r_{ij}} d_j = \int_{\text{sfera}} \sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d_j =$$

$$= \sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \int_{\text{sfera}} Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d_j =$$

$$= \sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4} \int_{\text{sfera}} \frac{1}{\sqrt{4}} Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d_j =$$

considerando che $\frac{1}{\sqrt{4}} = Y_0^0$

$$= \sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4} \delta_{l,0} \delta_{m,0} = 4 \frac{1}{r_{>}} Y_0^0(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4} =$$

$$= 4 \frac{1}{r_{>}} \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{4}}$$

cioè

$$\int_{\text{sfera}} \frac{1}{r_{ij}} d_j = 4 \frac{1}{r_{>}}$$

Dunque

$$V_d(r_i) = 2 \frac{2l+1}{4} \int_0^{\pi} |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{4}{r_{>}} dr_j$$

$$= 2 (2l+1) \int_0^{\pi} |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{>}} dr_j$$

e questo operatore agisce sugli stati della sottoshell caratterizzata da $n=n'$ e $l=l'$, e cioè sugli autostati

$$u_{n'l'm}(\vec{r}_j) = R_{n'l'}(r_j) Y_{l'}^m(\theta_j, \phi_j)$$

* Notiamo che il potenziale è diventato a simmetria centrale.

* Notiamo inoltre che nell'espressione di questo potenziale non c'è dipendenza da m , e quindi questo potenziale è lo stesso per ognuno degli elettroni della sottoshell completa.

Questo significa (per ora per il termine diretto) che l'ipotesi di campo centrale medio è corretta (almeno sulle sottoshell complete): il potenziale di interazione elettrone-elettrone si può approssimare con un potenziale che è a

simmetria centrale e che è lo stesso per tutti gli elettroni.

Sottolineiamo che tutto ciò vale solo per sottoshell complete, in quanto la sommatoria su \mathbf{m} corre sugli stati occupati, e se non compaiono tutte le armoniche sferiche non si può applicare il teorema di somma delle stesse.

Questo è il motivo per cui l'interazione elettrostatica residua sarà valutata solo sulle sottoshell incomplete perché su quelle complete tale interazione residua è trascurabile (non c'è) in quanto l'approssimazione di campo centrale medio autoconsistente è 'pienamente verificata'.

dim. ii) Potenziale di scambio

la somma dei termini di potenziale diretto per ogni elettrone di una sottoshell piena è :

$$\begin{aligned} V_s(\vec{r}_1) |u_{n'l'm}(\vec{r}_1)\rangle &= \sum_{m=-l'}^{l'} \langle u_{n'l'm}(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_{n'l'm}(\vec{r}_2) \rangle |u_{n'l'm}(\vec{r}_1)\rangle \\ &= \sum_{m=-l'}^{l'} \left[\left(\int u_{n'l'm}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{n'l'm}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right) |u_{n'l'm}(\vec{r}_1)\rangle \right] \end{aligned}$$

Vediamo che questa volta indichiamo anche il vettore su cui agisce l'operatore.

Inoltre il fattore due che tiene conto dei due possibili stati di spin in questo caso non c'è (non si capisce bene perché, dice genericamente il prof. che è una proprietà dello spin...).

Sappiamo che le autofunzioni di singola particella in campo centrale (atomo idrogenoide) hanno la forma

$$u_{nlm}(\vec{r}_j) = R_{nl}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

cioè parte radiale e parte angolare (armoniche sferiche).

Voglio provare che $V_s(\vec{r}_1)$ è a simmetria sferica, cioè la dipendenza dagli angoli sparisce.

Infatti, sostituendo l'espressione degli orbitali nell'integrale si ha :

$$= \sum_{m=-l'}^{l'} \left[\left(\int R_{n'l'}(r_2) Y_{l'}^m(\theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} R_{n'l'}(r_2) Y_{l'}^{m'}(\theta_2, \phi_2) d\vec{r}_2 \right) R_{n'l'}(r_1) Y_{l'}^m(\theta_1, \phi_1) \right]$$

utilizzando il teorema di addizione delle armoniche sferiche possiamo scrivere anche il termine $1/r_{12}$ sotto forma di somma di armoniche sferiche. saltando i conti (anche il prof. li salta) si avranno degli integrali in cui compaiono tre armoniche sferiche :

$$\int Y_{l'}^m(\theta_2, \phi_2) Y_{l'}^m(\theta_2, \phi_2) Y_{l'}^{m''}(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2$$

e si dimostra che un tale integrale è proporzionale ad un coefficiente di Clebsch-Gordan (vedi appendice 4 del Bransden, pag 618, formula [A4.40]).

Dopo un lungo e complicato conto (parole testuali del prof.) si ha :

(vedi formula [7.155] del Bransden, pag 332; è una formula in cui compaiono i coefficienti di C.-G. relativi all'autostato dell'operatore. somma dei momenti angolari delle due autofunzioni di singola particella che compaiono nel 'singolo addendo' dell'espressione del potenziale di scambio)

[...]

Alla base dei conti che qui mancano c'è il fatto che grazie alla presenza dei coefficienti di C.-G., si passa dagli autostati del momento angolare (orbitale e di spin?) delle singole particelle, agli autovalori del momento angolare (e allo spin?) totale. Poiché il numero quantico M (cioè il numero quantico legato all'autovalore della componente Z del momento angolare totale) è la somma dei numeri quantici m dei singoli elettroni, se sto considerando una sottoshell completa, tale somma M fa zero in quanto m può assumere i valori da $-l$ a l , e se considero tutti gli stati possibili, la somma è nulla!

Dunque nella rappresentazione dell'autobase del momento angolare totale non c'è più dipendenza dal numero quantico M , e questo significa che il termine di scambio è uguale per tutti gli elettroni della sottoshell completa!

Lo stesso discorso lo si può fare per il numero quantico di spin : quello totale è la somma di quelli di singola particella, e questi ultimi sono o $-1/2$ oppure $1/2$; se la sottoshell è completa, ce ne saranno metà con un segno e metà con un altro, e dunque la somma è zero!

[...]

Anche il termine di scambio diventa a simmetria centrale sulle sottoshell complete. Inoltre diventa 'locale', ed uguale per tutti gli elettroni della sottoshell.

Se io sommo due momenti angolari, il teorema di addizione mi dice che sono possibili solo certi stati con L ed M ,