

APPUNTI SUL METODO HARTREE-FOCK (G. Bachelet 17/3/14)

Spinori e spin-orbitali (per approfondire: **MQ** & **TQR** di Landau)

In assenza di interazioni che mescolano spin e coordinate spaziali, lo stato di un singolo elettrone è prodotto di uno stato spaziale $|\alpha\rangle$ (spesso detto “orbitale”) per uno stato di spin $|\sigma\rangle$ (“spinore”): $|\alpha\sigma\rangle = |\alpha\rangle|\sigma\rangle$.¹ Tale stato di singolo elettrone, spesso chiamato “spin-orbitale”, è specificato dall’insieme dei numeri quantici spaziali α (nel campo centrale del nucleo $\alpha \equiv n\ell m$) e dal numero quantico di spin σ , che può assumere i due valori \uparrow e \downarrow . Gli spinori $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ sono autostati degli operatori \hat{s}^2 e \hat{s}_z con autovalori $s(s+1) = \frac{3}{4}$ e $s_z = \pm\frac{1}{2}$, e sono ortonormali $\langle\sigma|\sigma'\rangle = \delta_{\sigma\sigma'}$. Nello stato $|\sigma\rangle$ l’ampiezza di probabilità che l’elettrone abbia proiezione di spin s_z è $\langle s_z|\sigma\rangle = \chi_\sigma(s_z) = 1$ per $s_z = \frac{1}{2}$ e $\sigma = \uparrow$ oppure $s_z = -\frac{1}{2}$ e $\sigma = \downarrow$; 0 altrimenti. E’ naturale rappresentare gli spinori come versori di uno spazio di Hilbert a due dimensioni

$$|\uparrow\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

nel quale gli operatori $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ sono matrici 2×2 (matrici di Pauli), e rappresentare gli spin-orbitali, per i quali l’ampiezza di probabilità di trovare un elettrone con posizione \vec{r} e proiezione di spin s_z è $\langle \vec{r} s_z | \alpha \sigma \rangle = \psi_\alpha(\vec{r}) \chi_\sigma(s_z)$, come vettori di uno spazio di Hilbert che è prodotto cartesiano di uno spazio bidimensionale e uno spazio infinito-dimensionale

$$|\alpha\uparrow\rangle = \begin{bmatrix} |\alpha\rangle \\ 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \langle \vec{r} | \alpha \uparrow \rangle = \begin{bmatrix} \psi_\alpha(\vec{r}) \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_{n\ell m}(\vec{r}) \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$|\alpha\downarrow\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ |\alpha\rangle \end{bmatrix} \quad ; \quad \langle \vec{r} | \alpha \downarrow \rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ \psi_\alpha(\vec{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \psi_{n\ell m}(\vec{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) \end{bmatrix} \quad (5)$$

¹ Anche se nell’immediato questo fatto non ci serve, è utile ricordare che, in presenza di interazioni che mescolano spin e coordinate spaziali, gli stati di elettrone singolo sono ancora vettori a due componenti come nelle equazioni appena viste, ma, non essendo piú autostati di \hat{s}_z , hanno, in generale, ambedue le componenti diverse da zero, ciascuna con una diversa dipendenza dalla coordinata spaziale \vec{r} : cioè sono del tipo $\begin{bmatrix} \psi_\alpha(\vec{r}) \\ \psi_\beta(\vec{r}) \end{bmatrix}$ con $\alpha \neq \beta$.

Per esempio, se l’interazione spin-orbita $\hat{\ell} \cdot \hat{s}$ che deriva dalle correzioni relativistiche non è trascurabile, lo stato di elettrone singolo in un campo centrale non è piú autostato di $\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_z, \hat{s}^2$ e \hat{s}_z , bensì di $\hat{\ell}^2, \hat{s}^2, \hat{j}^2$ e \hat{j}_z ; i suoi numeri quantici sono $n\ell j m_j$ e non piú $n\ell m \sigma$. In ogni spin-orbitale $|n\ell j m_j\rangle$ intervengono due diverse armoniche sferiche, ovvero, per i due stati di momento angolare $j_1 = \ell - \frac{1}{2}$ e $j_2 = \ell + \frac{1}{2}$ possibili per $\ell > 0$ (doppioetto relativistico), l’ampiezza di probabilità di trovare un elettrone nella posizione \vec{r} è

$$\langle \vec{r} | n\ell j_1 m_j \rangle = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{j_1+m_j}{2j_1}} Y_{\ell, m_j - \frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ \sqrt{\frac{j_1-m_j}{2j_1}} Y_{\ell, m_j + \frac{1}{2}}(\hat{r}) \end{bmatrix} R_{nj_1}(r) \quad (1)$$

$$\langle \vec{r} | n\ell j_2 m_j \rangle = \begin{bmatrix} -\sqrt{\frac{j_2-m_j+1}{2j_2}} Y_{\ell, m_j - \frac{1}{2}}(\hat{r}) \\ \sqrt{\frac{j_2+m_j+1}{2j_2}} Y_{\ell, m_j + \frac{1}{2}}(\hat{r}) \end{bmatrix} R_{nj_2}(r) \quad (2)$$

Determinante di due spin-orbitali

Il punto di partenza del metodo Hartree-Fock consiste nell'approssimare lo stato di un sistema di N elettroni con un prodotto antisimmetrizzato di N stati di singolo elettrone. Che si tratti di un'approssimazione, in quali porzioni dello spazio di Hilbert a due elettroni fallisca e il notevole fatto che, malgrado ciò, fornisca una stima variazionale piuttosto buona dell'energia, è discusso nella **dissertazione triennale di A. Carbone** (pp. 1-17 e Appendice A). J.C. Slater nel **1929** introdusse un formidabile strumento, il "determinante di Slater", grazie al quale questo tipo di funzione d'onda approssimata a molti fermioni si scrive in modo elegante e compatto.² Nell'esempio piú semplice, l'elio (stato fondamentale e primi stati eccitati, a partire dai due stati spaziali di elettrone singolo $|\alpha\rangle = |1s\rangle$ e $|\alpha'\rangle = |2s\rangle$), si tratta di uno stato a due elettroni scritto come determinante di due spin-orbitali di elettrone singolo, che, per costruzione, incorpora automaticamente la statistica di Fermi degli elettroni:

$$\begin{aligned} |\text{He}\rangle_{1,2} = |\alpha\alpha'\sigma\sigma'\rangle_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\alpha\rangle_1|\sigma\rangle_1 & |\alpha\rangle_2|\sigma\rangle_2 \\ |\alpha'\rangle_1|\sigma'\rangle_1 & |\alpha'\rangle_2|\sigma'\rangle_2 \end{vmatrix} = \quad (6) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\alpha\rangle_1|\sigma\rangle_1|\alpha'\rangle_2|\sigma'\rangle_2 - |\alpha\rangle_2|\sigma\rangle_2|\alpha'\rangle_1|\sigma'\rangle_1 \right) = -|\text{He}\rangle_{2,1}. \end{aligned}$$

Sempre per costruzione, un determinante di autostati di \hat{s}_z è autostato di \hat{S}_z ; in particolare per $|\text{He}\rangle_{1,2}$ gli autovalori sono $S_z = -1, 0, 1$ a seconda che sia $\sigma, \sigma' = \downarrow, \downarrow; \downarrow, \uparrow; \uparrow, \downarrow; \uparrow, \uparrow$. Con i numeri quantici di singolo elettrone dati, il determinante di Slater dell'Eq. 6 produce in un colpo solo tutti i possibili singoletti e tripletti (elencati in un mio **vecchio appunto** a mano):

1. Se $\alpha = \alpha' = 1s$ (oppure $\alpha = \alpha' = 2s$) l'Eq. 6 dà

$$|\text{He}\rangle_{1,2} = |\alpha\rangle_1|\alpha\rangle_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\sigma\rangle_1|\sigma'\rangle_2 - |\sigma\rangle_2|\sigma'\rangle_1 \right). \quad (7)$$

Qui se $\sigma' = \sigma$, il vettore di stato risulta automaticamente nullo: insieme alla simmetria fermionica, il determinante di Slater incorpora automaticamente il principio di Pauli. Lo stato con $\alpha = \alpha'$ risulta non-nullo solo per $\sigma' \neq \sigma$, cioè nei casi $\sigma = \uparrow, \sigma' = \downarrow$, oppure $\sigma = \downarrow, \sigma' = \uparrow$; entrambi danno luogo, a meno di un segno, allo stesso stato fondamentale $1s^2$ dell'elio ($\alpha = \alpha' = 1s$), che è quindi il singoletto di spin (parte spaziale simmetrica, parte di spin antisimmetrica) cui per altra via si arrivava nel **vecchio appunto** citato. Lo stesso singoletto viene fuori per lo stato eccitato $2s^2$ ($\alpha = \alpha' = 2s$), la cui energia è molto alta, sopra al limite di prima ionizzazione.

² il metodo Hartree-Fock, basato sul determinante di Slater del **1929**, prende il nome da Hartree che, in due lavori pubblicati l'anno prima (**1928a, 1928b**), aveva sviluppato una **teoria autoconsistente dell'atomo** basata sul prodotto non antisimmetrizzato di orbitali spaziali di singolo elettrone, e Fock, che riscoprì il determinante di Slater nel **1930**.

2. Se $\sigma = \sigma' = \uparrow$ (oppure $\sigma = \sigma' = \downarrow$) l'Eq. 6 dà

$$|\text{He}\rangle_{1,2} = |\sigma\rangle_1 |\sigma\rangle_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\alpha\rangle_1 |\alpha'\rangle_2 - |\alpha\rangle_2 |\alpha'\rangle_1 \right). \quad (8)$$

Qui se $\alpha' = \alpha$ il vettore di stato risulta automaticamente nullo: valgono i commenti del punto precedente sul principio di Pauli. Lo stato non risulta nullo solo per $\alpha' \neq \alpha$, quindi nei casi $\alpha = 1s, \alpha' = 2s$, oppure $\alpha = 2s, \alpha' = 1s$; entrambi hanno parte spaziale antisimmetrica e parte di spin simmetrica, e corrispondono (segno a parte) allo stesso stato di tripletto ($S=1, S_z=1$ se $\sigma = \sigma' = \uparrow$; $S=1, S_z=-1$ se $\sigma = \sigma' = \downarrow$).

3. Se $\alpha' \neq \alpha$ (ad es. $\alpha = 1s, \alpha' = 2s$) e $\sigma' \neq \sigma$, accade qualcosa di diverso dai due casi precedenti: ora il determinante di Slater (Eq. 6) produce

(a) stati non fattorizzabili in una parte spaziale e una di spin

(b) stati che non sono autostati di \hat{S}^2

(c) stati che nei due casi $\sigma, \sigma' = \uparrow, \downarrow$ e $\sigma, \sigma' = \downarrow, \uparrow$ non sono riconducibili l'uno all'altro attraverso un semplice segno o fattore di fase:

$$|1s\ 2s\ \uparrow\downarrow\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1s\rangle_1 |\uparrow\rangle_1 |2s\rangle_2 |\downarrow\rangle_2 - |1s\rangle_2 |\uparrow\rangle_2 |2s\rangle_1 |\downarrow\rangle_1 \right) \quad (9)$$

$$|1s\ 2s\ \downarrow\uparrow\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1s\rangle_1 |\downarrow\rangle_1 |2s\rangle_2 |\uparrow\rangle_2 - |1s\rangle_2 |\downarrow\rangle_2 |2s\rangle_1 |\uparrow\rangle_1 \right). \quad (10)$$

Dal confronto con i primi due casi intuisco che anche in generale, se S_z è il massimo possibile per il numero di elettroni dato ($S_z = \pm S$, spin elettronici tutti all'insù o tutti all'ingiù), allora il determinante di Slater si fattorizza in spazio \times spin e produce autostati di \hat{S}_z che sono anche autostati di \hat{S}^2 ; quando invece uno stesso S_z corrisponde a piú stati con S diverso,³ il determinante di Slater equivale a una sovrapposizione di stati con diverso S e uguale S_z , non piú fattorizzabile in spazio \times spin. Poiché l'hamiltoniana atomica è sferica e non ha termini che mescolano spin e orbita, per valutare e minimizzare l'energia media ci servono autostati non solo di \hat{S}_z ma anche di \hat{S}^2 (oltre che di \hat{L}_z e \hat{L}^2); dobbiamo perciò opportunamente ricombinare gli stati con uguale S_z in modo da ottenere autostati di \hat{S}^2 . Qui basta sommare e sottrarre i determinanti di Slater delle Eq. 9 e 10, ottenendo

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1s\ 2s\ \uparrow\downarrow\rangle_{1,2} + |1s\ 2s\ \downarrow\uparrow\rangle_{1,2} \right) = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1s\rangle_1 |2s\rangle_2 - |1s\rangle_2 |2s\rangle_1 \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_2 |\downarrow\rangle_1 \right); \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1s\ 2s\ \uparrow\downarrow\rangle_{1,2} - |1s\ 2s\ \downarrow\uparrow\rangle_{1,2} \right) = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1s\rangle_1 |2s\rangle_2 + |1s\rangle_2 |2s\rangle_1 \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\uparrow\rangle_2 |\downarrow\rangle_1 \right). \quad (12) \end{aligned}$$

³con due elettroni, nell'elio, $S_z=0$ è presente sia nel singoletto che nel tripletto

Riconosco nel primo lo stato di tripletto $S=1$ con $S_z=0$, nel secondo il singoletto con $S=0$ (anche lui ovviamente con $S_z=0$). Mi accorgo che tali funzioni d'onda di tripletto e singoletto risultano ora fattorizzate in parte spaziale e parte di spin. Poiché il potenziale elettrone-elettrone è repulsivo e diverge quando la posizione dei due elettroni coincide, è facile prevedere che nei due casi $S=1$ e $S=0$ il diverso andamento della parte spaziale della funzione d'onda per $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| \rightarrow 0$, legato alla diversa simmetria sotto scambio dei due elettroni, farà sí che l'energia totale del tripletto sia sempre inferiore a quella del singoletto; ciò resta vero anche per la funzione d'onda esatta, perché la simmetria spaziale dello stato di tripletto impedisce ai due elettroni di occupare la stessa posizione e (per continuità) anche di avvicinarsi troppo.⁴

Equazioni di Hartree-Fock: cenni ed esempi di He e Be

Il determinante di Slater fornisce un'elegante ricetta per costruire stati a molti elettroni antisimmetrici a partire da stati di singolo elettrone. Il metodo di Hartree-Fock consiste nel valutare l'energia media dell'hamiltoniana sullo stato a molti elettroni così approssimato, e nell'imporre che tale energia sia estrema (minima per lo stato fondamentale) rispetto a variazioni arbitrarie di ciascuno degli orbitali spaziali che figurano nel determinante, sotto il vincolo di ortonormalità.⁵ Le equazioni di Eulero-Lagrange che corrispondono a questo principio variazionale sono le equazioni di Hartree e Fock; la loro soluzione, in genere ottenuta numericamente con metodi iterativi, fornisce in questo senso il miglior insieme di orbitali di elettrone singolo. In questi appunti non si intende svolgere la **teoria Hartree-Fock**, ma soltanto fornire una base di partenza per chi voglia approfondire il motivo per cui concetti come orbitale o livello energetico, nati con l'atomo di idrogeno e appropriati per un singolo elettrone nel potenziale attrattivo del nucleo, continuano poi a funzionare talmente bene anche per sistemi di molti elettroni interagenti (quali sono gli atomi) da fornire un'interpretazione semplice ed efficace della Tavola Periodica degli Elementi. Rinunciando ad una trattazione completa, verranno quindi considerati solo tre esempi particolarmente semplici: lo stato fondamentale $1s^2$ dell'atomo di elio, il primo stato eccitato $1s2s$ dell'atomo di elio e lo stato fondamentale $1s^22s^2$ dell'atomo di berillio.

⁴L'appendice A della **dissertazione triennale di Arianna Carbone** per il singoletto e un importante **articolo di Robert Jastrow del 1955** nel caso generale spiegano come mai, a piccolissime distanze interelettroniche, l'andamento spaziale della funzione d'onda ottenuta come singolo determinante di Slater (se necessario simmetrizzato nel senso che abbiamo appena visto) non sia in grado di soddisfare l'equazione di Schrödinger a due elettroni, sia nel caso del singoletto che in quello del tripletto.

⁵La normalizzazione di ciascun orbitale spaziale garantisce la normalizzazione complessiva della funzione d'onda determinante a molti elettroni; quando il numero di orbitali spaziali in gioco è maggiore di 1, la reciproca ortogonalità impedisce che nella ricerca variazione dell'energia minima gli orbitali spaziali di singolo elettrone collasino tutti verso un unico orbitale privo di nodi spaziali.

Stato fondamentale $1s^2$ dell'elio

In questo caso il valor medio dell'hamiltoniana,

$$\begin{aligned}
 E &= {}_1\langle 1s|_2\langle 1s| \left[\frac{{}_1\langle \uparrow|_2\langle \downarrow| - {}_2\langle \uparrow|_1\langle \downarrow|}{\sqrt{2}} \right] \hat{H} \left[\frac{|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\uparrow\rangle_2|\downarrow\rangle_1}{\sqrt{2}} \right] |1s\rangle_1|1s\rangle_2 \\
 &= {}_1\langle 1s|_2\langle 1s| \hat{H} |1s\rangle_1|1s\rangle_2 = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{1s}^*(r_2) \times \\
 &\times \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) = E[\psi_{1s}],
 \end{aligned} \tag{13}$$

è un funzionale energia $E[\psi_{1s}]$ il cui argomento è l'unica funzione radiale a un elettrone $\psi_{1s}(r)$, priva di nodi, con la quale nel metodo Hartree-Fock viene costruito lo stato fondamentale approssimato dell'elio. Per trovare la ψ_{1s} ottimale, l'energia E va minimizzata rispetto a $\psi_{1s}(r)$ sotto il vincolo di normalizzazione della ψ_{1s} ; una volta definito il “funzionale norma”

$$N[\psi_{1s}] = \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_{1s}(r_1)|^2 |\psi_{1s}(r_2)|^2, \tag{14}$$

il minimo vincolato di E equivale al minimo di $F[\psi_{1s}] = E[\psi_{1s}] - \lambda N[\psi_{1s}]$ e si determina annullando la derivata funzionale $\delta F/\delta \psi_{1s}$; così facendo, siccome i funzionali E e N dipendono da una sola funzione a un elettrone ψ_{1s} , si ottiene una sola equazione differenziale autoconsistente agli autovalori,⁶

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} + \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{1s}(r) = \varepsilon_{1s} \psi_{1s}(r). \tag{15}$$

L'autosoluzione $\psi_{1s}(r)$ di questa equazione “Schrödinger-like” con vincolo di autoconsistenza, a volte giustificato con argomenti di elettrostatica classica senza riferimento alle funzioni d'onda a due elettroni, rappresenta quindi la miglior funzione d'onda spaziale di singolo elettrone con la quale costruire lo stato fondamentale dell'elio approssimandolo con un solo determinante di Slater (metodo Hartree-Fock). Per lo stato fondamentale di due elettroni essa coincide pure con quella che verrebbe fuori dall'approssimazione di Hartree (vedi precedente nota 2 in fondo a pagina 2). Migliore in che senso? In senso variazionale: $\psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$, rispetto a qualsiasi altra funzione approssimata di questa stessa “classe variazionale”, cioè di tutti i possibili prodotti di due funzioni sferiche $\varphi(r_1)\psi(r_2)$, fornisce per l'hamiltoniana \hat{H} a due elettroni il più piccolo valor medio compatibile con il vincolo di normalizzazione $N[\psi_{1s}] = 1$.

⁶La relazione fra autovalore dell'energia totale λ e autovalore ε_{1s} relativo all'unico orbitale occupato nello stato fondamentale dell'elio non è banale: se proviamo a derivarla vediamo che, a causa del potenziale autoconsistente a primo membro nell'equazione 15, $\lambda = 2\varepsilon_{1s} - \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{1s}^2(r_1) \psi_{1s}^2(r_2) / |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \neq 2\varepsilon_{1s}$. Analogamente, in un generico atomo con più di un orbitale occupato, l'energia totale non è la semplice somma degli autovalori di singolo elettrone moltiplicati ciascuno per l'occupazione del relativo orbitale.

Stato eccitato 1s2s dell'elio

Poco fa abbiamo visto che a partire dai due numeri quantici $1s$ e $2s$ possiamo costruire due stati di tripletto con $S=1$ e $S_z = \pm 1$ (punto 2, Eq. 8), uno stato di tripletto con $S=1$ e $S_z = 0$ (punto 3, Eq. 11), un unico singoletto con $S=0$ e $S_z = 0$ (punto 3, Eq. 12). I tre stati di tripletto hanno la stessa parte spaziale (antisimmetrica) e differiscono fra loro solo per la parte di spin (relativa ai tre casi $S_z = \pm 1, 0$, sempre spin-simmetrica); poiché l'hamiltoniana non contiene lo spin né la sua proiezione (niente campo magnetico), il valor medio dell'energia è lo stesso per i tre stati di tripletto e vale:

$$E_T[\psi_{1s}, \psi_{2s}] = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) - \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1). \quad (16)$$

Per il singoletto, che ha la parte spaziale simmetrica, si ottiene:

$$E_S[\psi_{1s}, \psi_{2s}] = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) + \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1) \quad (17)$$

Per capire davvero come dall'estremo vincolato di questi funzionali energia si arrivi alle equazioni Hartree-Fock per il tripletto e il singoletto ci sarebbero molti passaggi intermedi da aggiungere, dalla forma esplicita del funzionale norma a quella dei vari addendi che compongono il funzionale energia, nel quale invece, per brevità, abbiamo lasciato indicata l'hamiltoniana \hat{H} . Quanto già scritto dovrebbe però consentire, a chi lo voglia, di ricostruire i passaggi che, per il tripletto, conducono alle due equazioni di Hartree-Fock

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} + \int d^3 r' \frac{|\psi_{2s}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{1s}(r) - \psi_{2s}(r) \left[\int d^3 r' \frac{\psi_{2s}^*(r') \psi_{1s}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \varepsilon_{1s} \psi_{1s}(r)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} + \int d^3 r' \frac{|\psi_{1s}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{2s}(r) - \psi_{1s}(r) \left[\int d^3 r' \frac{\psi_{1s}^*(r') \psi_{2s}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \varepsilon_{2s} \psi_{2s}(r),$$

e, per il singoletto, alle due equazioni

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} + \int d^3 r' \frac{|\psi_{2s}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{1s}(r) + \psi_{2s}(r) \left[\int d^3 r' \frac{\psi_{2s}^*(r') \psi_{1s}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \varepsilon_{1s} \psi_{1s}(r)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} + \int d^3 r' \frac{|\psi_{1s}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{2s}(r) + \psi_{1s}(r) \left[\int d^3 r' \frac{\psi_{1s}^*(r') \psi_{2s}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \varepsilon_{2s} \psi_{2s}(r).$$

Le equazioni di Hartree-Fock stavolta sono due (il funzionale energia dipende ora da due funzioni a un elettrone ψ_{1s} e ψ_{2s}), assomigliano all'equazione di Schrödinger di un elettrone in un campo esterno, e sono legittimamente interpretabili come equazioni di campo medio. Dal punto di vista matematico

sono equazioni fortemente non lineari, molto piú complicate dell'equazione di Schrödinger, e meriterebbero mille commenti: dall'esistenza stessa della loro soluzione ai metodi numerici atti alla loro effettiva soluzione iterativa; dalla relazione fra gli "autovalori di particella singola" $\varepsilon_{1s}, \varepsilon_{2s}$ che figurano nelle equazioni Hartree-Fock e la corrispondente energia variazionale dello stato approssimato a due elettroni (che NON è la somma degli autovalori di particella singola), fino al vincolo di ortogonalità fra gli orbitali di singola particella. Anche qui mi limito a qualche osservazione:

1. il primo addendo a primo membro delle equazioni di Hartree-Fock è identico per tripletto e singoletto; il secondo addendo è pure identico, tranne che per il segno;
2. senza il secondo addendo (quello con segno diverso per tripletto e singoletto) le equazioni per ψ_{1s} e ψ_{2s} sarebbero identiche per tripletto e singoletto; in esse figurerebbero solo energia cinetica, potenziale nucleare e potenziale autoconsistente di Hartree $v_H(\vec{r}) = \int d^3r' |\psi(r')|^2 / |\vec{r} - \vec{r}'|$; si tratterebbe di equazioni autoconsistenti di Hartree (vedi nota 2 a pagina 2), interpretabili anche in chiave elettrostatica classica;
3. analogamente al potenziale autoconsistente elettrostatico v_H riconoscibile nel primo addendo, possiamo identificare, nel secondo addendo (quello con segno diverso per tripletto e singoletto), un "potenziale autoconsistente di scambio" \hat{v}_X ; osserviamo che esso opera sulla funzione d'onda in modo *non locale*: per conoscerne l'effetto su φ nel punto \vec{r} occorre conoscere non solo $\varphi(\vec{r})$, ma anche $\varphi(\vec{r}')$ in ogni altro $\vec{r}' \neq \vec{r}$ dello spazio; v_H invece, salvo il vincolo di autoconsistenza, opera sulla funzione d'onda come un consueto potenziale *locale* moltiplicativo.

Stato fondamentale $1s^2 2s^2$ del berillio

Se do per scontato che nello stato fondamentale del berillio entrano in gioco solo i due orbitali spaziali $|1s\rangle$ e $|2s\rangle$, poi, con due spinori $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ e quattro elettroni da sistemare c'è un solo modo in cui costruire un determinante di Slater non automaticamente nullo:

$$|\text{Be}\rangle = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} |1s\rangle_1|\uparrow\rangle_1 & |1s\rangle_2|\uparrow\rangle_2 & |1s\rangle_3|\uparrow\rangle_3 & |1s\rangle_4|\uparrow\rangle_4 \\ |1s\rangle_1|\downarrow\rangle_1 & |1s\rangle_2|\downarrow\rangle_2 & |1s\rangle_3|\downarrow\rangle_3 & |1s\rangle_4|\downarrow\rangle_4 \\ |2s\rangle_1|\uparrow\rangle_1 & |2s\rangle_2|\uparrow\rangle_2 & |2s\rangle_3|\uparrow\rangle_3 & |2s\rangle_4|\uparrow\rangle_4 \\ |2s\rangle_1|\downarrow\rangle_1 & |2s\rangle_2|\downarrow\rangle_2 & |2s\rangle_3|\downarrow\rangle_3 & |2s\rangle_4|\downarrow\rangle_4 \end{vmatrix} \quad (18)$$

Al solito, il determinante di Slater impone automaticamente il principio di Pauli: l'unico modo di “sistemare quattro elettroni in due orbitali spaziali” è quello di “riempire ciascuno dei due orbitali spaziali con un elettrone \uparrow e uno \downarrow ”. Lo stato fondamentale del berillio ha $S = 0$ e $L = 0$, ma, dal momento che gli elettroni sono piú di due e nello stato fondamentale i numeri quantici spaziali di cui dispongo sono solo due (solo “due orbitali da riempire”), non sono piú in grado di fattorizzare il determinante di Slater dell'Eq. 18 in una parte puramente spaziale per una parte puramente di spin.⁷ Dunque come immaginare lo stato quantico rappresentato dal determinante di Slater dell'Eq. 18, nel quale si trovano i quattro elettroni del berillio? Come sempre si dovrebbe fare, cioè come un'ampiezza di probabilità. Che è rigorosamente zero, ad esempio, per quattro elettroni con spin \uparrow , o per tre elettroni con spin \uparrow e uno \downarrow , ma ha un'ampiezza di probabilità non nulla per qualunque combinazione di due spin \uparrow e due spin \downarrow . Qualcosa si capisce quando proviamo a calcolarne l'energia media, cioè il valor medio dell'hamiltoniana su questo stato quantico, che formalmente si scrive

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 \int d^3r_3 \int d^3r_4 \sum_{s_{z1}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \sum_{s_{z2}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \sum_{s_{z3}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \sum_{s_{z4}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \langle \text{Be} | \vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3 \vec{r}_4 s_{z1} s_{z2} s_{z3} s_{z4} \rangle \hat{H} \langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3 \vec{r}_4 s_{z1} s_{z2} s_{z3} s_{z4} | \text{Be} \rangle \quad (19)$$

Dei 16 termini generati dalle quattro somme sulle proiezioni di spin, ben 10 termini annullano il determinante dell'Eq. 18 (il determinante incorpora automaticamente la statistica di Fermi e perciò anche il principio di Pauli),

⁷Per riuscire a costruire un determinante di Slater 4×4 che si fattorizza in spazio \times spin dovrei avere a disposizione quattro numeri quantici spaziali tutti diversi fra loro (per esempio $1s, 2s, 2p_1, 2p_0$ e farci un determinante 4×4 di quattro spin-orbitali tutti con $s_z = \frac{1}{2}$, oppure tutti con $s_z = -\frac{1}{2}$: provate a ricostruire da soli perché; in tal caso, però, vado su con l'energia e non mi trovo piú nello stato fondamentale.

cosicché solo 6, quelli che corrispondono a combinazioni di due spin \uparrow e due spin \downarrow , danno all'energia (Eq. 19) un contributo non nullo; dei 6 non nulli quello relativo al caso $s_{z1} = s_{z2} = \frac{1}{2}$; $s_{z3} = s_{z4} = -\frac{1}{2}$ dà il contributo

$$\frac{1}{24} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \int d^3 r_4 \quad \times \quad (20)$$

$$\left| \begin{array}{cc|cc} \psi_{1s}^*(r_1) & \psi_{1s}^*(r_2) & \psi_{1s}^*(r_3) & \psi_{1s}^*(r_4) \\ \psi_{2s}^*(r_1) & \psi_{2s}^*(r_2) & \psi_{2s}^*(r_3) & \psi_{2s}^*(r_4) \end{array} \right| \hat{H} \left| \begin{array}{cc|cc} \psi_{1s}(r_1) & \psi_{1s}(r_2) & \psi_{1s}(r_3) & \psi_{1s}(r_4) \\ \psi_{2s}(r_1) & \psi_{2s}(r_2) & \psi_{2s}(r_3) & \psi_{2s}(r_4) \end{array} \right|,$$

ed è quasi immediato vedere che gli altri 5 termini non nulli danno un contributo identico: si tratta di integrali identici a questo nei quali cambiano soltanto, permutando fra loro, gli indici muti 1234. In conclusione, quindi, per ottenere il valor medio dell'energia basta calcolare l'integrale appena indicato e poi moltiplicare per sei. E' interessante notare che ciascuna delle sei "realizzazioni spaziali" della funzione d'onda che compaiono sotto integrale quando si fissano via via due delle quattro proiezioni di spin a $\frac{1}{2}$ e le altre due a $-\frac{1}{2}$ si presenta come il prodotto di due determinanti 2×2 . Com'è successo? Una volta fissate le proiezioni dei quattro spin due su e due giù, metà degli elementi della matrice $\langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3 \vec{r}_4 s_{z1} s_{z2} s_{z3} s_{z4} | \text{Be} \rangle$ risultano nulli (vedi equazioni 18,19); la rimanente metà può essere riarrangiata spostando righe e colonne (il che cambia il segno del determinante ma non dell'integrale, visto che nell'Eq. 19 il determinante $|\text{Be}\rangle$ appare due volte, una prima e una dopo l'hamiltoniana \hat{H}) fino ad arrivare ad una matrice diagonale a blocchi composta da due matrici 2×2 sulla diagonale e due blocchi 2×2 nulli fuori diagonale, il cui determinante è appunto il prodotto dei due sottodeterminanti 2×2 che figura nell'integrale. Per ogni quartetto di proiezioni di spin ammissibile (parliamo sempre delle combinazioni con due spin su e due giù), ai due elettroni con spin su (per esempio gli elettroni 1 e 2 nell'Eq. 20) corrisponde una funzione spazialmente antisimmetrica, e lo stesso succede agli altri due elettroni, che hanno spin giù (nel nostro esempio gli elettroni 3 e 4). Ovvero: lo scambio di 1 con 2 (o di 3 con 4) provoca un cambio di segno della corrispondente "realizzazione spaziale" della funzione d'onda (nessun cambio nell'integrando, per ovvie ragioni); lo scambio di due elettroni con proiezione di spin opposta (per esempio gli elettroni 1 e 3 nell'Eq. 20), invece, non porta l'integrando in se stesso, ma lo trasforma in un altro dei 6 integrandi equivalenti. E in effetti, siccome tanto l'elemento d'integrazione $d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4$, quanto l'hamiltoniana \hat{H} , sono simmetrici sotto lo scambio di qualsiasi coppia di indici elettronici, moltiplicare per 6 l'integrale dell'Eq. 19 o sommare tutti e sei gli integrali è proprio la stessa cosa. Sembra complicato, ma alla fine è abbastanza semplice!

In ogni modo, immaginando anche stavolta di aver fatto gli integrali e aver poi minimizzato l'energia elettronica rispetto alle due funzioni a un elettrone ψ_{1s} e ψ_{2s} sotto il vincolo di normalizzazione, si ottengono anche in questo caso due equazioni Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{4}{r} + \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}(r')|^2 + 2|\psi_{2s}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{1s}(r) \\ - \psi_{2s}(r) \left[\int d^3r' \frac{\psi_{2s}^*(r')\psi_{1s}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \varepsilon_{1s}\psi_{1s}(r) \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{4}{r} + \int d^3r' \frac{2|\psi_{1s}(r')|^2 + |\psi_{2s}(r')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{2s}(r) \\ - \psi_{1s}(r) \left[\int d^3r' \frac{\psi_{1s}^*(r')\psi_{2s}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \varepsilon_{2s}\psi_{2s}(r). \end{aligned}$$

La derivazione delle equazioni Hartree-Fock per un caso sempre semplice (shell completi), ma un po' piú generale e con piú passaggi di rispetto all'elio e al berillio illustrati in questi appunti, si può trovare ad esempio in queste **16 slide**, che sono parte di un **corso di Chimica Computazionale** dell'University of Minnesota basato su un **testo molto ampio**.