

memo: $|\delta\alpha\rangle \perp |\alpha\rangle$ solo se $|\alpha\rangle$ è già normalizzata, e per questo l'ortogonalità $\langle \delta\alpha | \alpha \rangle = 0$ non è stata sfruttata nel funzionale \mathcal{F} da minimizzare. ①

RIEPILOGO (qui $|\varphi\rangle, |\psi\rangle$ stati spaziali)

26 marzo 2014
GBB

Schröd. $\hat{h}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \quad \delta(\langle\psi|\hat{h}|\psi\rangle - \varepsilon\langle\psi|\psi\rangle) = 0 \quad 1 \text{ elettrone}$
 approx. $|\Phi_H\rangle = |\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle \quad \delta(\langle\varphi_2|\langle\varphi_1|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12}|\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle - \lambda_\varphi\langle\varphi|\varphi\rangle - \lambda_\psi\langle\psi|\psi\rangle) = 0 \Rightarrow 2 \text{ elettroni}$

eq. $\rightarrow \begin{cases} (\hat{h} + \hat{j})|\psi\rangle = \lambda_\psi|\psi\rangle \\ (\hat{h} + \hat{j})|\varphi\rangle = \lambda_\varphi|\varphi\rangle \end{cases}$ attn. \hat{j} state-dependent (non loc.)
 Hartree attn. $(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12})|\Phi_H\rangle \neq E|\Phi_H\rangle$
 (se $\varphi = \psi$: una sola equazione) attn. manca simm. fermionica

approx. $|\Phi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\varphi_1\rangle|\varepsilon_1\rangle & |\varphi_2\rangle|\varepsilon_2\rangle \\ |\varphi_1\rangle|\varepsilon'_1\rangle & |\varphi_2\rangle|\varepsilon'_2\rangle \end{vmatrix}$ con $\langle\varepsilon|\varepsilon'\rangle = \delta_{\varepsilon\varepsilon'}$
 Slater simmetria fermionica (Pauli automatic)

$\delta(\langle\Phi_{HF}|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12}|\Phi_{HF}\rangle - \lambda_\varphi\langle\varphi|\varphi\rangle - \lambda_\psi\langle\psi|\psi\rangle - \lambda_\varphi\langle\psi|\varphi\rangle - \lambda_\psi\langle\varphi|\psi\rangle) = 0 \rightarrow$

eq. $\rightarrow \begin{cases} (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|\psi\rangle = \lambda_\psi\psi|\psi\rangle + \lambda_\varphi\psi|\varphi\rangle \\ (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|\varphi\rangle = \lambda_\varphi\psi|\psi\rangle + \lambda_\psi\varphi|\varphi\rangle \end{cases}$
 Hartree Fock

Trasformazione canonica - Matrice unitaria U , che diagonalizza la matrice λ e lascia invariata $|\Phi_{HF}\rangle$ a meno di un irrilevante fattore di fase ($\det U$), dà:

eq. $\begin{cases} (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|A\rangle = \varepsilon_A|A\rangle \\ (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|B\rangle = \varepsilon_B|B\rangle \end{cases}$ ("forma canonica")
 canoniche Hartree Fock

attn: \hat{j} e \hat{k} state-dependent (non local), ma con opportuna ridefinizione (ESPLICITARE) resta solo in \hat{k}

attn: anche qui $(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12})|\Phi_{HF}\rangle \neq E|\Phi_{HF}\rangle$ (CUSPIDE)

(2)

FORMA ESPlicita di \hat{J} e \hat{K} con 2 elettroni e $\psi \neq \varphi$

$$(\hat{J}|\psi\rangle)_1 = (v_H[n] - v_H[n\psi])|\psi\rangle_1 = \frac{1}{2} \langle \varphi | v_{12} | \varphi \rangle_2 |\psi\rangle_1$$

$$(\hat{J}|\varphi\rangle)_1 = (v_H[n] - v_H[n\psi])|\varphi\rangle_1 = \frac{1}{2} \langle \psi | v_{12} | \psi \rangle_2 |\varphi\rangle_1$$

$$(\hat{K}|\psi\rangle)_1 = \frac{1}{2} \langle \varphi | v_{12} | \psi \rangle_2 |\varphi\rangle_1$$

$$(\hat{K}|\varphi\rangle)_2 = \frac{1}{2} \langle \psi | v_{12} | \varphi \rangle_2 |\psi\rangle_1$$

$$(\tilde{J}|\psi\rangle)_1 = v_H[n]|\psi\rangle_1 = \frac{1}{2} \langle \varphi | v_{12} | \varphi \rangle_2 |\psi\rangle_1 + \frac{1}{2} \langle \psi | v_{12} | \psi \rangle_2 |\psi\rangle_1$$

$$(\tilde{J}|\varphi\rangle)_1 = v_H[n]|\varphi\rangle_1 = \frac{1}{2} \langle \psi | v_{12} | \psi \rangle_2 |\varphi\rangle_1 + \frac{1}{2} \langle \varphi | v_{12} | \varphi \rangle_2 |\varphi\rangle_1$$

$$(\tilde{K}|\psi\rangle)_1 = \frac{1}{2} \langle \varphi | v_{12} | \psi \rangle_2 |\varphi\rangle_1 + \frac{1}{2} \langle \psi | v_{12} | \psi \rangle_2 |\varphi\rangle_1$$

$$(\tilde{K}|\varphi\rangle)_1 = \frac{1}{2} \langle \psi | v_{12} | \varphi \rangle_2 |\psi\rangle_1 + \frac{1}{2} \langle \varphi | v_{12} | \varphi \rangle_2 |\psi\rangle_1$$

Otteniamo (anche nel caso generale di n orbitali occupati e non solo due come qui) che l'azione di $\hat{J} - \hat{K}$ e quella di $\tilde{J} - \tilde{K}$ su ciascun orbitale sono identiche, ma adesso \tilde{J} è lo stesso operatore per tutti gli orbitali e \tilde{J} e \tilde{K} sono separatamente hermitiani, nel senso che $\langle \varphi | \tilde{O} | \psi \rangle = \langle \psi | \tilde{O} | \varphi \rangle^*$. Nessuna delle due cose era vera per \hat{J} e \hat{K} .

NOTA BENE: con 2 elettroni e $\varphi \equiv \psi$ il termine di scambio non c'è e $|\Psi_H\rangle = |\Psi_{HH}\rangle$

CASO GENERALE (qui $|i\rangle$ sono spin-orbitali) ③

Abbiamo esplicitamente derivato le equazioni HF nei due casi del tripletto del primo stato eccitato dell'elio e di un atomo a shell completi. Il caso generale si scrive semplicemente, ma si capisce poco senza questi due esempi particolari; per questo lo metto ora, per ultimo. Sia $i=1,2,\dots,N$ un indice di spin-orbitale $|i\rangle$ che riassume in sè i numeri quantici spaziale α_i e di spin β_i :

$$\begin{aligned}
 i=1 &\leftrightarrow \alpha_1, \beta_1; & |1\rangle &= |\alpha_1\rangle |\beta_1\rangle \\
 i=2 &\leftrightarrow \alpha_2, \beta_2; & |2\rangle &= |\alpha_2\rangle |\beta_2\rangle \\
 &\vdots & & \vdots \\
 i=N &\leftrightarrow \alpha_N, \beta_N; & |N\rangle &= |\alpha_N\rangle |\beta_N\rangle.
 \end{aligned}$$

Con questa notazione, essendo N il numero degli elettroni, il determinante di Slater che approssima uno stato di N elettroni è

$$|\Phi_{\text{HF}}\rangle = \mathcal{A}\{|i\rangle_j\} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1\rangle_1 & |1\rangle_2 & \dots & |1\rangle_N \\ |2\rangle_1 & |2\rangle_2 & \dots & |2\rangle_N \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ |N\rangle_1 & |N\rangle_2 & \dots & |N\rangle_N \end{vmatrix}$$

; siccome l'hamiltoniana degli N elettroni interagenti è data da

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{V}_{ij}$$

dove $\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$

$$\hat{V}_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

(4)

con le definizioni
 di integrale Coulombiano e di scambio

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{ij} = \langle i | \langle j | V_{12} | j \rangle_1 | i \rangle_2 \\ K_{ij} = \langle i | \langle j | V_{12} | i \rangle_1 | j \rangle_2 \end{array} \right.$$

e calcolando il valor medio di \hat{H} "sul vincolo" (cioè ponendo $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$ nelle espressioni finali), otteniamo la forma generale

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

dove il fermione $i=j$ può anche essere incluso perché, come già osservato, $J_{ii} = K_{ii}$ e quindi $(J_{ii} - K_{ii}) = 0$.
 Con questa energia e il vincolo di ortonormalità otteniamo:

eq. Hartree-Fock

$$\left[\hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] |i\rangle = \sum_{k=1}^N \lambda_{ik} |k\rangle \quad i=1, 2, \dots, N$$

dove $\langle \vec{r} | \sum_{j=1}^N \hat{J}_j |i\rangle = \int d^3r' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \langle \vec{r} | i \rangle$

e $n(\vec{r})$ è la densità elettronica dell'atomo, somma dei moduli quadri di tutti gli spin-orbitali occupati, mentre $\langle \vec{r} | \sum_{j=1}^N \hat{K}_j |i\rangle$ è l'opportuna generalizzazione dell'operatore di scambio visto nel caso di 2 elettroni; da notare che questa espressione compatta, a seconda di quanti e quali spin-orbitali sono "allineati", dà risultati molto diversi.

EQUAZIONI HARTREE-FOCK CANONICHE

Tutto come nel caso di 2 stati, matrice U unitaria, diagonalizzazione di λ_{ik} , spin-orbitali canonici $|I\rangle = \sum_{i=1}^N U_{Ii} |i\rangle$

eq. Canonical Hartree Fock

$$\left[\hat{h} + \sum_{J=1}^N (\hat{J}_J - \hat{K}_J) \right] |I\rangle = \epsilon_I |I\rangle, \quad I = 1, 2, \dots, N$$

Moltiplicando a sinistra per $\langle M|$, sfruttando l'ortogonalità e sommando su M (da 1 a N) ottengo

$$\sum_{M=1}^N h_{MM} + \sum_{M=1}^N \sum_{J=1}^N (J_{MJ} - K_{MJ}) = \sum_{M=1}^N \epsilon_M$$

Confrontando con il valor medio dell'energia (energia totale elettronica) ottengo

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_{M=1}^N \epsilon_M - \frac{1}{2} \sum_{M=1}^N \sum_{J=1}^N (J_{MJ} - K_{MJ})$$

TEOREMA DI ROOPMAN

$$E_{HF}^{(N)} = \sum_{M=1}^N h_{MM} + \frac{1}{2} \sum_{M=1}^N \sum_{J=1}^N (J_{MJ} - K_{MJ})$$

se tolgo lo spin-orbitale N_0 dal determinante lascio gli altri $N-1$ spin-orbitali invariati, trovo la stessa espressione dove però in tutte le somme manca il termine $M=N_0$ ($\sigma J=N_0$) -

6

Per estero:

$$E_{HF}^{(N-1)} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq N_0}}^N h_{mm} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq N_0}}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq N_0}}^N (J_{mj} - K_{mj}) =$$

$$= E_{HF}^{(N)} - h_{N_0 N_0} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq N_0}}^N (J_{m N_0} - K_{m N_0}) +$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq N_0}}^N (J_{N_0 j} - K_{N_0 j}) =$$

(dati gli indici muti)

$$= E_{HF}^{(N)} - h_{N_0 N_0} - \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq N_0}}^N (J_{m N_0} - K_{m N_0}) =$$

(dato che $J_{N_0 N_0} = K_{N_0 N_0}$)

$$= E_{HF}^{(N)} - h_{N_0 N_0} - \sum_{m=1}^N (J_{m N_0} - K_{m N_0}) =$$

Moltiplicando l'eq. canonica con $I = N_0$ a sx per $\langle N_0 |$

$$= E_{HF}^{(N)} - \varepsilon_{N_0} \cdot \text{ERGO} : E_{HF}^{(N)} - E_{HF}^{(N-1)} = \varepsilon_{N_0}$$