Hartree-Fock, cuspide e fattore di Jastrow

A. Malatesta e G.B. Bachelet 1998

1. Divergenza della repulsione elettrone-elettrone

Per un sistema di N elettroni la cui hamiltoniana contenga solo termini dipendenti dalle coordinate spaziali elettroniche $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 ... \mathbf{r}_N$ (in altre parole: non contenga lo spin degli elettroni), come ad esempio l'hamiltoniana non relativistica in assenza di campo magnetico esterno, la funzione d'onda puó essere fattorizzata in una parte spaziale e una parte di spin. La funzione d'onda a N elettroni dev'essere inoltre antisimmetrica rispetto allo scambio di qualsiasi coppia di elettroni, perché si tratta di N fermioni identici. Quando gli elettroni sono due,[1] questa condizione implica che la parte spaziale Ψ sia simmetrica o antisimmetrica rispetto allo scambio delle coordinate spaziali dei due elettroni: $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \pm\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, a seconda che la corrispondente parte di spin sia antisimmetrica (singoletto) o simmetrica (tripletto); nell'approssimazione di Hartree-Fock[2] ciò equivale a scrivere la parte spaziale della funzione d'onda in uno dei due modi seguenti:

$$\Psi_{\mathrm{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2) \pm \psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)\right].$$

cioè a restringere la forma della funzione d'onda spaziale ad un prodotto di due funzioni d'onda spaziali di singolo elettrone $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ e $\psi_\beta(\mathbf{r})$, simmetrizzato o antisimmetrizzato a seconda dello spin totale. Questa funzione d'onda rappresenta un'approssimazione: non è la più generale funzione d'onda antisimmetrica a due elettroni, e data una generica coppia di posizioni elettroniche $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ essa non soddisfa $\hat{\mathrm{H}}\Psi_{\mathrm{HF}} = \mathrm{E}\Psi_{\mathrm{HF}}$. Si tratta però (nel nostro esempio di atomo a due elettroni, ma anche nel caso piú generale di atomi a N elettroni e in molti altri casi) di un'approssimazione che consente una buona stima variazionale dell'energia $\mathrm{E}_{\mathrm{var}} = \langle\Psi_{\mathrm{HF}}\hat{\mathrm{H}}\Psi_{\mathrm{HF}}\rangle$ e di altre osservabili di interesse fisico o chimico. Visto che, pur fornendo spesso una buona stima variazionale dell'energia, la funzione d'onda Hartree-Fock non soddisfa punto per punto l'equazione di Schrödinger in tutto lo spazio $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$, ci si può domandare: in quali zone dello spazio $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ la funzione d'onda Hartree-Fock è meno buona? E in tali zone è possibile migliorarla? Per rispondere a questa domanda esaminiamo il piú semplice sistema a due elettroni: l'atomo di elio, che (in unità atomiche) ha hamiltoniana

$$\hat{\mathrm{H}} = -\frac{1}{2}(\nabla^2_{\mathbf{r_1}} + \nabla^2_{\mathbf{r_2}}) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

[1] Qui parleremo sempre di un sistema con $N = 2$ elettroni per semplificare gli sviluppi formali rispetto al caso generale di N elettroni, ma il risultato che troveremo si generalizza immediatamente al caso di N elettroni, perché l'andamento analitico sia dell'hamiltoniana che della funzione d'onda vicino alla singolarità dipende solo dai due elettroni che si avvicinano, e non da tutti gli altri elettroni che restano lontani.

[2] che consiste in generale nel supporre la funzione d'onda di N elettroni come prodotto antisimmetrizzato di N spinori di singolo elettrone, il che si può scrivere in modo compatto attraverso il cosiddetto determinante di Slater

L'hamiltoniana contiene il termine di interazione fra i due elettroni, cioè la reciproca repulsione coulombiana, che diverge nel limite $\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_2$. Si può verificare che in tale limite la funzione d'onda di Hartree-Fock è senz'altro sbagliata (cioè non soddisfa l'equazione di Schrödinger) sia nel caso spazialmente simmetrico che in quello spazialmente antisimmetrico; per continuità ciò implica che anche in tutt'un intorno $\mathbf{r}_1 \simeq \mathbf{r}_2$ le cose non vadano bene. Quando i due elettroni tendono ad assumere la stessa posizione spaziale ($\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_2$ ovvero $\mathbf{r} \to 0$), la derivata della funzione d'onda vera rispetto al modulo della distanza r fra gli elettroni ($r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$) tende ad un ben preciso valore, non nullo e indipendente dalla direzione di $\mathbf{r}$, e quindi la funzione d'onda vera presenta una "punta" o cuspide che la funzione d'onda Hartree-Fock, per come è costruita, non è mai in grado di riprodurre. Il problema non è però incurabile: Jastrow ha mostrato nel 1955 che è possibile andare oltre l'approssimazione Hartree-Fock scrivendo una nuova funzione d'onda a due elettroni che abbia il comportamento corretto in prossimità della singolarità repulsiva.[3] Ciò si ottiene moltiplicando la vecchia funzione d'onda Hartree-Fock per un nuovo fattore (detto fattore di Jastrow) $f(\mathbf{r}) = e^{-u(r)}$, che, come abbiamo appena indicato, dipende solo dalla distanza $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ (NB: anche la singolarità repulsiva dipende solo da r); f è stato inoltre definito in modo da essere automaticamente positivo se u è reale. La nuova funzione d'onda proposta da Jastrow è dunque $\Psi_{\rm HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f(\mathbf{r})$, dove $\Psi_{\rm HF}$ è quello della pagina precedente. Ora è possibile imporre che la nuova funzione d'onda soddisfi l'equazione di Schrödinger per $r \to 0$, cioè che per $r \to 0$ sia $\hat{\rm H}\Psi = {\rm E}\Psi$, ovvero che $(\hat{\rm H}\Psi)/\Psi$ resti costante quando gli elettroni si avvicinano; cosí facendo si ottiene l'andamento analitico di $u(r)$ a piccoli r, che realizza la necessaria condizione di cuspide. Poiché l'andamento della funzione spaziale Hartree-Fock $\Psi_{\rm HF}$, per $\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_2$, è diverso nel caso spazialmente simmetrico, dove tende al valore $\sqrt{2}\,\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_2) = \sqrt{2}\,\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)$, e nel caso spazialmente antisimmetrico, dove invece tende a zero, nelle due sezioni che seguono analizzeremo i due casi separatamente. Preannunziamo che la condizione sulla u verrà fuori reale, e il fattore di Jastrow, di conseguenza, risulterà funzione ovunque positiva del modulo $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; esso perciò non modificherà la struttura nodale della funzione d'onda Hartree-Fock.

2. Condizione di cuspide nel caso spazialmente simmetrico

Per trovare l'andamento analitico della funzione $u(r)$ a piccoli r nel caso spazialmente simmetrico dobbiamo imporre che nell'intorno $\mathbf{r} \simeq 0$ (cioè per $\mathbf{r}_1 \simeq \mathbf{r}_2$) la nuova funzione d'onda Ψ sia tale che $(\hat{\rm H}\Psi)/\Psi$ non diverga (come invece fa in assenza del fattore di Jastrow). Ricordando che $\nabla_{\mathbf{r}_1} = \nabla_{\mathbf{r}}$, che $\nabla_{\mathbf{r}_2} = -\nabla_{\mathbf{r}}$, che $\nabla^2(ab) = (\nabla^2 a)b + 2\nabla a \cdot \nabla b + a(\nabla^2 b)$, e infine che $\nabla_{\mathbf{r}} f/f = -(du/dr)(\mathbf{r}/r) = -(1/r)(du/dr)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, la condizione si traduce nella seguente disequazione

[3] R. Jastrow, Phys. Rev. 98, 1479 (1955).

$$\frac{\hat{\mathrm{H}}\left[\Psi_{\mathrm{HF}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r})\right]}{\Psi_{\mathrm{HF}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r})} =$$

$$-\frac{1}{2}\frac{\psi_\beta(\mathbf{r}_2)(\nabla^2\psi_\alpha)_{\mathbf{r_1}}+\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)(\nabla^2\psi_\beta)_{\mathbf{r_2}}+\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)(\nabla^2\psi_\beta)_{\mathbf{r_1}}+\psi_\beta(\mathbf{r}_1)(\nabla^2\psi_\alpha)_{\mathbf{r_2}}}{\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2)+\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)}$$

$$+\frac{1}{r}\frac{du}{dr}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\cdot\frac{\psi_\beta(\mathbf{r}_2)(\nabla\psi_\alpha)_{\mathbf{r}_1}-\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)(\nabla\psi_\beta)_{\mathbf{r}_2}+\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)(\nabla\psi_\beta)_{\mathbf{r}_1}-\psi_\beta(\mathbf{r}_1)(\nabla\psi_\alpha)_{\mathbf{r}_2}}{\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2)+\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)}$$

$$-\frac{\nabla^2_{\mathbf{r}}f}{f(\mathbf{r})}-\left(\frac{2}{r_1}+\frac{2}{r_2}\right)+\frac{1}{r}<\infty.$$

Nell'equazione precedente, a secondo membro, il primo addendo non contiene il nuovo fattore di Jastrow e tende ad un valore finito per $\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_2$, quindi non può essere di aiuto per compensare la divergenza del potenziale repulsivo $1/r$ (ultimo addendo) quando gli elettroni si avvicinano; lo stesso accade per la somma dei due potenziali elettrone-nucleo (penultimo addendo, fra parentesi tonde): essa dipende dalle posizioni assolute degli elettroni e non dalla loro distanza relativa, e tende in generale [4] ad un valore finito per $\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_2$. Per compensare la divergenza del potenziale repulsivo $1/r$ gli unici due candidati restano i due addendi che contengono il nuovo fattore di Jastrow, cioè il secondo e terzo addendo della somma a secondo membro. Il secondo addendo lo riscriviamo come

$$\frac{1}{r}\frac{du}{dr}\ \frac{(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\cdot[\mathbf{v}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\mathbf{v}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)]}{\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2)+\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)}$$

dopo aver definito la funzione vettoriale $\mathbf{v}_{\alpha\beta}(\mathbf{r_1},\mathbf{r_2}) = \psi_\beta(\mathbf{r_2})(\nabla\psi_\alpha)_{\mathbf{r_1}} - \psi_\alpha(\mathbf{r_1})(\nabla\psi_\beta)_{\mathbf{r_2}}$. Osserviamo ora che per piccoli valori di $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, utilizzando sviluppi di Taylor del tipo $\phi(\mathbf{r_2}) \simeq \phi(\mathbf{r_1}) + (\mathbf{r_2}-\mathbf{r_1})\cdot(\nabla\phi)_{\mathbf{r_1}}$, possiamo scrivere

$$(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)\cdot[\mathbf{v}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\mathbf{v}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)] \simeq$$

$$\simeq -2\left[\psi_\alpha(\mathbf{r_1})\psi_\beta(\mathbf{r_1})+\psi_\alpha(\mathbf{r_2})\psi_\beta(\mathbf{r_2})-\psi_\alpha(\mathbf{r_1})\psi_\beta(\mathbf{r_2})-\psi_\alpha(\mathbf{r_2})\psi_\beta(\mathbf{r_1})\right] \simeq$$

$$\simeq -2\left[(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})\cdot(\nabla\psi_\alpha)_{\mathbf{r_1}}\right]\left[(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})\cdot(\nabla\psi_\beta)_{\mathbf{r_1}}\right].$$

A questo punto se (1) il gradiente di ψ_α e quello di ψ_β tendono ad un limite finito in $\mathbf{r}_1$, e (2) la derivata du/dr tende ad un limite finito per $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \to 0$ (ipotesi entrambe verificate se la funzione d'onda Ψ è continua con derivate prime continue), allora nel limite $\mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_1$, il termine appena scritto va a zero. Esso non è quindi in grado di cancellare la

[4] Per l'elio questo non è vero solo nel caso in cui $\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_2 = 0$, cioè quando il punto d'incontro dei due elettroni coincide proprio con la posizione del nucleo; per questo caso, cosí come per i "punti di coalescenza multipli" negli atomi con piú di due elettroni, è possibile derivare apposite condizioni di cuspide a tre o piú corpi, migliorando la funzione d'onda con ulteriori fattori correttivi: vedi ad esempio C.J. Huang, C.J. Umrigar e M.P. Nightingale, J. Chem. Phys. 107, 3007 (1997). Queste correzioni ulteriori riguardano però porzioni sempre piú modeste dello spazio delle configurazioni, e producono quindi miglioramenti sempre piú piccoli nel valor medio dell'energia e di altre osservabili d'interesse.

divergenza repulsiva $1/r$ nel limite $r \to 0$, e per questo scopo resta solo l'altro termine che contiene il fattore di Jastrow, cioè $-\nabla^2_{\mathbf{r}} f/f$. Perché avvenga tale cancellazione, necessaria per avere $(\hat{\mathrm{H}}\Psi)/\Psi =$ costante (e quindi l'equazione di Schrödinger soddisfatta nell'intorno $\mathbf{r}_1 \simeq \mathbf{r}_2$) dev'essere perciò:

$$-\frac{1}{r} = -\frac{\nabla^2_{\mathbf{r}} f}{f} = -\frac{e^u}{r}\frac{d^2(re^{-u})}{dr^2} = -\frac{1}{r}\left[-2\frac{du}{dr} + r\left(\frac{du}{dr}\right)^2 - r\frac{d^2u}{dr^2}\right] = \frac{2}{r}\frac{du}{dr}$$

dove anche l'ultima uguaglianza [5] vale solo per piccoli r. Si ottiene in conclusione la seguente condizione sulla derivata prima della funzione u:

$$\left.\frac{du}{dr}\right|_{r=0} = -\frac{1}{2}$$

3. Condizione di cuspide nel caso spazialmente antisimmetrico

Sviluppi simili a quelli della sezione precedente si possono fare per la funzione d'onda spazialmente antisimmetrica; l'unica importante differenza è che la funzione d'onda spazialmente antisimmetrica si annulla per $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, dal che risulta in questo caso che ambedue i termini contenenti il fattore di Jastrow sono diversi da zero e contribuiscono alla condizione di cuspide in $r = 0$. Anche qui la condizione di partenza è

$$\frac{\hat{\mathrm{H}}\left[\Psi_{\mathrm{HF}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r})\right]}{\Psi_{\mathrm{HF}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) f(\mathbf{r})} =$$

$$-\frac{1}{2}\frac{\psi_\beta(\mathbf{r}_2)\nabla^2_{\mathbf{r_1}}\psi_\alpha + \psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\nabla^2_{\mathbf{r_2}}\psi_\beta - \psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\nabla^2_{\mathbf{r_1}}\psi_\beta - \psi_\beta(\mathbf{r}_1)\nabla^2_{\mathbf{r_2}}\psi_\alpha}{\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2) - \psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)}$$

$$+\frac{1}{r}\frac{du}{dr}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\cdot\frac{\psi_\beta(\mathbf{r}_2)\nabla_{\mathbf{r}_1}\psi_\alpha - \psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\nabla_{\mathbf{r_2}}\psi_\beta - \psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\nabla_{\mathbf{r}_1}\psi_\beta + \psi_\beta(\mathbf{r}_1)\nabla_{\mathbf{r_2}}\psi_\alpha}{\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2) - \psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)}$$

$$-\frac{\nabla^2_{\mathbf{r}} f}{f(\mathbf{r})} - \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2}\right) + \frac{1}{r} < \infty.$$

Analogamente a quanto visto nel caso simmetrico individuiamo i due termini che dipendono dal nuovo fattore di Jastrow. Il primo termine è

$$\frac{1}{r}\frac{du}{dr}\ \frac{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\cdot\left[\mathbf{v}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) - \mathbf{v}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right]}{\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2) - \psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)}.$$

Con uno sviluppo di Taylor analogo al precedente caso simmetrico otteniamo stavolta:

$$(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\cdot\left[\mathbf{v}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) - \mathbf{v}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right] \simeq 2\left[\psi_\alpha(\mathbf{r_1})\psi_\beta(\mathbf{r_2}) - \psi_\alpha(\mathbf{r_2})\psi_\beta(\mathbf{r_1})\right].$$

[5] nell'ipotesi che anche la derivata seconda di u resti finita in $r = 0$

La conseguenza di quest'ultimo risultato è che nel caso antisimmetrico il primo termine che contiene il fattore di Jastrow non si annulla, ma dà invece il risultato

$$\frac{1}{r}\frac{du}{dr}\,\frac{2\left[\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2)-\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)\right]}{\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)\psi_\beta(\mathbf{r}_2)-\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)\psi_\beta(\mathbf{r}_1)}=\frac{2}{r}\frac{du}{dr},$$

che, sommato all'altro termine $-\nabla^2 f/f$ (ovviamente identico al precedente caso simmetrico), è in grado di cancellare la divergenza coulombiana a condizione che sia

$$\left.\frac{du}{dr}\right|_{r=0}=-\frac{1}{4}.$$

4. Conclusione

Riassumendo: per elettroni con spin antiparallelo, descritti da una funzione d'onda con parte spaziale simmetrica, la $u(r)$ verifica la condizione:

$$\left.\frac{du}{dr}\right|_{r=0}=-\frac{1}{2}$$

mentre per elettroni con spin concorde, descritti da una funzione d'onda con parte spaziale antisimmetrica, la $u(r)$ del fattore di Jastrow verifica la condizione:

$$\left.\frac{du}{dr}\right|_{r=0}=-\frac{1}{4}.$$

L'introduzione del fattore di Jastrow non modifica la struttura nodale della funzione d'onda Hartree-Fock, [6] ma ne migliora sensibilmente la qualità nell'intorno $\mathbf{r}_1 \simeq \mathbf{r}_2$. Tuttavia per chi non se ne fosse ancora accorto c'è un prezzo importante che è stato pagato per questo miglioramento: fintantoché la funzione d'onda variazionale era della forma Hartree-Fock pura e semplice, era possibile, col metodo di Eulero-Lagrange, trasformare il problema interagente a molti corpi - la ricerca delle funzioni d'onda che minimizzano l'energia variazionale - in un set di equazioni a un corpo simili a quelle di Schrödinger;[7] una volta introdotto il fattore di Jastrow, invece, il problema non si presta piú a questa comodissima riformulazione, cosicché ad esempio per valutare integrali che coinvolgono le funzioni d'onda, come il valor medio dell'energia $\mathrm{E_{var}} = \langle \Psi \hat{\mathrm{H}} \Psi \rangle$, oppure per determinare la scelta ottimale delle funzioni $\psi_\alpha(\mathbf{r}), \psi_\beta(\mathbf{r}), ...$, oppure per calcolare la densità di carica elettronica (tutte cose che in assenza del fattore di Jastrow si riducono a semplici problemi di singola particella), occorrono adesso metodi analitici o numerici capaci di trattare direttamente il problema a molti corpi. Per quanto invece riguarda la generalizzazione del metodo qui esposto al caso di N elettroni, si può intuire che, data la struttura della singolarità repulsiva (il potenziale repulsivo elettrone-elettrone è la somma delle interazioni repulsive di tutte le coppie di elettroni), il fattore di Jastrow si generalizzerà al prodotto di $N(N-1)/2$ fattori di Jastrow, ciascuno corrispondente alla coordinata relativa di una diversa coppia di elettroni, con una condizione limite che sarà diversa a seconda che gli spin dei due elettroni in gioco siano paralleli e concordi o antiparalleli.

[6] Siccome u è reale, f è ovunque positiva, e perciò la nuova e la vecchia funzione d'onda si annullano negli stessi punti dello spazio 6-dimensionale $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

[7] La complicazione principale delle equazioni Hartree-Fock è il vincolo nonlineare di autocoerenza, che però è relativamente semplice imporre mediante metodi numerici iterativi.