

Atomi Hartree-Fock a due elettroni (Giovanni B. Bachelet, 5-6 aprile 2016)

$$1. \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad ; \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \in R$$

$$E[\Psi] = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad ; \quad N[\Psi] = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Psi^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$F[\Psi] = E[\Psi] - \lambda N[\Psi] \quad ; \quad \delta F = 2 \int d^3r_1 \int d^3r_2 \delta\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\hat{H} - \lambda) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\delta F = 0 \quad \forall \quad \delta\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Leftrightarrow \int d^3r_1 \int d^3r_2 \delta\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\hat{H} - \lambda) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad \forall \quad \delta\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \lambda\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Leftrightarrow \text{lungo il vincolo } N[\Psi]=1, \text{ per ogni autostato } \Psi = \Psi_n$$

che risolve l'equaz. di Schrödinger con autovalore $\lambda = \lambda_n$, c'è un estremo $E[\Psi] = \lambda_n$;

per lo stato fondamentale l'estremo è un minimo $E[\Psi] \geq E[\Psi_0] = \lambda_0$ e, trattandosi

di singoletto, la funzione spaziale è simmetrica sotto scambio $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$.

2. Ora approssimiamo lo stato fondamentale restringendoci alla piú semplice funzione simmetrica sotto scambio dei due elettroni ottenibile come prodotto di due funzioni reali a un elettrone $\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \simeq \Psi_T(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)$. Con tale Ψ_T cerchiamo la “migliore” funzione a un elettrone: è la $\varphi(\vec{r})$ corrispondente al minimo del funzionale F , per il quale essa soddisfa la condizione $\delta F = 0 \quad \forall \quad \delta\varphi(\vec{r})$. Chiameremo questa funzione ottimale $\varphi_0(\vec{r})$, ricordando però che $\Psi_T(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \varphi_0(\vec{r}_1)\varphi_0(\vec{r}_2)$ non risolve l'equazione di Schrödinger a due elettroni: $\hat{H}\Psi_T \neq \lambda\Psi_T$, come risulta particolarmente evidente dove gli elettroni si avvicinano ($\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$); essa fornisce solo la migliore approssimazione dello stato fondamentale compatibile con la restrizione imposta, quella di essere un prodotto del tipo $\varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)$.

$$3. \quad \text{Definiti i funzionali } A[\varphi] = \int d^3r \varphi^2(\vec{r}), \quad B[\varphi] = \int d^3r \varphi(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \varphi(\vec{r}),$$

$$C[\varphi] = \int d^3r \varphi(\vec{r}) \left[\int d^3r' \frac{\varphi^2(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \varphi(\vec{r}), \quad \text{è facile verificare che, dopo la restrizione}$$

$$\Psi_T(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \varphi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2), \quad \text{è } F[\Psi_T] = E[\Psi_T] - \lambda N[\Psi_T] = 2A[\varphi]B[\varphi] + C[\varphi] - \lambda(A[\varphi])^2.$$

Ma $\delta F = 2B\delta A + 2A\delta B + \delta C - \lambda 2A\delta A = 2A\delta B + \delta C - 2(\lambda A - B)\delta A$, con le

$$\text{tre variazioni pari a: } \delta A = 2 \int d^3r \delta\varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{r}), \quad \delta B = 2 \int d^3r \delta\varphi(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \varphi(\vec{r}),$$

$$\delta C = 4 \int d^3r \delta\varphi(\vec{r}) \left[\int d^3r' \frac{\varphi^2(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \varphi(\vec{r}). \quad \text{La condizione di estremo } \delta F = 0 \quad \forall \quad \delta\varphi(\vec{r})$$

diventa quindi: $4A[\varphi] \cdot \int d^3r \delta\varphi(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \varphi(\vec{r}) + 4 \int d^3r \delta\varphi(\vec{r}) \left[\int d^3r' \frac{\varphi^2(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right] \varphi(\vec{r}) - 4(\lambda A[\varphi] - B[\varphi]) \int d^3r \delta\varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = 0 \quad \forall \delta\varphi(\vec{r})$.

Adesso posso mettermi sul vincolo ($A[\varphi]=1$) e ponendo $\varepsilon[\varphi] = \lambda A[\varphi] - B[\varphi]$ posso riscrivere $\int d^3r \delta\varphi(\vec{r}) \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int d^3r' \frac{\varphi^2(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - \varepsilon[\varphi] \right\} \varphi(\vec{r}) = 0 \quad \forall \delta\varphi(\vec{r})$. Questo principio variazionale dice che, se esiste una φ_o che risolve con autovalore ε_o l'equazione integro-differenziale

$$\boxed{\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int d^3r' \frac{\varphi_o^2(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right\} \varphi_o(\vec{r}) = \varepsilon_o \varphi_o(\vec{r})},$$

allora la migliore approssimazione dello stato fondamentale a due elettroni, quando esso è approssimato come prodotto di due funzioni di singolo elettrone, è $\Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_o(\vec{r}_1) \varphi_o(\vec{r}_2)$.

4. L'equazione contenuta nel rettangolo somiglia a una equazione di Schrödinger per un solo elettrone, ma nell'operatore racchiuso fra parentesi graffe il terzo addendo dipende dalla sua stessa autofunzione, il che rende l'operatore non più lineare. Il nuovo termine si presta ad un'interpretazione classica semplice: si tratta infatti del potenziale elettrostatico dovuto alla nuvola elettronica dell'orbitale di singolo elettrone $\varphi_o(\vec{r})$, e si può quindi dire che, nello stato fondamentale dell'atomo a due elettroni approssimato come prodotto di due orbitali di singolo elettrone identici fra loro, ciascuno dei due risente non solo dell'attrazione del nucleo ma anche della repulsione media dell'altro. Questa "equazione di campo autoconsistente" si può risolvere con tecniche numeriche iterative. Determinati φ_o ed ε_o , non è difficile verificare che la migliore stima dell'energia di stato fondamentale a due elettroni, quando la sua funzione d'onda venga approssimata come prodotto di due funzioni d'onda di singolo elettrone, è data dal valor medio dell'hamiltoniana a due elettroni

$$E[\Psi_T] = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_o(\vec{r}_1) \varphi_o(\vec{r}_2) \hat{H} \varphi_o(\vec{r}_1) \varphi_o(\vec{r}_2) = \lambda_o$$

che è pari a $\lambda_o = \varepsilon_o + B[\varphi_o]$; siccome poi, moltiplicando a sinistra per $\varphi_o(\vec{r})$ l'equazione nel rettangolo e integrando in d^3r , si ottiene anche $\varepsilon_o = B[\varphi_o] + C[\varphi_o]$, mettendo insieme le due equazioni si trova alla fine che $\lambda_o = 2\varepsilon_o - C[\varphi_o]$. In altre parole per ottenere l'energia totale dell'atomo a due elettroni di Hartree-Fock alla somma degli autovalori dell'equazione di campo autoconsistente cui obbediscono gli orbitali di singolo elettrone occorre sottrarre l'energia elettrostatica media, perchè nella somma degli autovalori essa è "contata due volte".

5. Esercizio: ripetere con $\Psi_T(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = [\varphi(\vec{r}_1)\chi(\vec{r}_2) \pm \chi(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_2)]/\sqrt{2}$ (stati di tripletto).