

# **CMP-II Equazioni di Hartree-Fock**

Dipartimento di Fisica, UniTS

5 marzo 2023



# 1 Equazioni di Hartree-Fock

## 1.1 Funzioni d'onda a singolo determinante di Slater (Fermioni)

Consideriamo un'Hamiltoniana di Fermioni non interagenti

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad (1.1)$$

con  $\hat{h}$  un'Hamiltoniana di singola particella composta da energia cinetica, un potenziale esterna ed un eventuale accoppiamento tra lo spin ed un campo magnetico esterno nella direzione dell'asse z. Essendo  $\hat{H}_1$  separabile, soluzioni matematiche dell'equazione agli autovalori  $\hat{H}_1 \Phi = E \Phi$  possono essere scritte in termini delle soluzioni del problema di singola particella  $\hat{h} \psi_\alpha(x) = \epsilon_\alpha \psi_\alpha(x)$ , ove lo *spin orbital*  $\psi_\alpha(x) = \delta_{\sigma, s} \varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})$  è funzione di  $x = (\mathbf{r}, s)$  ed ha numeri quantici  $\alpha = (\sigma, i_\sigma)$ ; tali soluzioni hanno la forma di *Hartree*

$$\Phi_H(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi_{\alpha_1}(x_1) \psi_{\alpha_2}(x_2) \dots \psi_{\alpha_N}(x_N). \quad (1.2)$$

Soluzioni con la giusta antisimmetria (costruibili a partire da  $\Phi_H$ ) sono i determinanti di Slater

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P \hat{P} \Phi_H = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P \psi_{\alpha_1}(x_{P(1)}) \psi_{\alpha_2}(x_{P(2)}) \dots \psi_{\alpha_N}(x_{P(N)}). \quad (1.3)$$

Evidentemente tutti gli  $\alpha_i$  devono essere diversi e vale (in base alle proprietà dei determinanti) la definizione equivalente

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P \psi_{\alpha_{P(1)}}(x_1) \psi_{\alpha_{P(2)}}(x_2) \dots \psi_{\alpha_{P(N)}}(x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_{\alpha_i}(x_j)]. \quad (1.4)$$

Inoltre, se gli spin-orbitals sono scelti ortonormali, la  $\Psi$  è pure normalizzata. La somma è su tutte le permutazioni della ennupla  $(1, 2, \dots, N)$ . Ricordiamo che ogni permutazione soddisfa  $\hat{P}^{-1} = P^\dagger$ , ovvero è unitaria.

Introducendo l'operatore  $\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P (-)^P \hat{P}$ , il determinante di Slater può essere scritto com

$$\Psi = \sqrt{N!} \hat{A} \Phi_H \quad (1.5)$$

$\hat{A}$  è hermitiano,  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ , ed è un proiettore:  $\hat{A}^2 = \hat{A}$ .

## 1.2 Media su un determinante di Slater di un'Hamiltoniana con termini ad un corpo e a due corpi

Consideriamo ora un'Hamiltoniana *interagente*

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i<j} \hat{v}_{ij}, \quad (1.6)$$

ove  $\hat{h} = h(x)$  e  $v_{12} = v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ . Notiamo che  $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ , in ragione dell'identità delle particelle. Procediamo, quindi a calcolare il valor medio  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{A}^\dagger \hat{H} \hat{A} | \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{A} \hat{H} \hat{A} | \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{H} \hat{A} \hat{A} | \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{H} \hat{A} | \Phi_H \rangle, \quad (1.7)$$

dove abbiamo usato nell'ordine il fatto che  $\hat{A}$  è hermitiano,  $\hat{A}$  commuta con  $\hat{H}$ ,  $\hat{A}$  è un proiettore. Calcoliamo ora separatamente  $\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle$  e  $\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle$ .

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{H}_1 \hat{A} | \Phi_H \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_P (-)^P \langle \Phi_H | \hat{h}_i \hat{P} | \Phi_H \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Phi_H | \hat{h}_i | \Phi_H \rangle. \quad (1.8)$$

L'ultimo passaggio deriva dal fatto che

$$\langle \Phi_H | \hat{h}_i \hat{P} | \Phi_H \rangle = \langle \psi_{\alpha_1} | \psi_{\alpha_{P(1)}} \rangle \langle \psi_{\alpha_2} | \psi_{\alpha_{P(2)}} \rangle \cdots \langle \psi_{\alpha_i} | \hat{h}_i | \psi_{\alpha_{P(i)}} \rangle \cdots \langle \psi_{\alpha_N} | \psi_{\alpha_{P(N)}} \rangle \quad (1.9)$$

è non nullo solo per la permutazione identità, in quanto per una permutazione diversa dall'identità almeno uno dei prodotti  $\langle \psi_{\alpha_j} | \psi_{\alpha_{P(j)}} \rangle$  con  $j \neq i$  sarà zero perché  $P(j) \neq j$  e quindi  $\alpha_{P(j)} \neq \alpha_j$ , che implica  $\langle \psi_{\alpha_j} | \psi_{\alpha_{P(j)}} \rangle = 0$ . Infine

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Phi_H | \hat{h}_i | \Phi_H \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_{\alpha_i} | \hat{h}_i | \psi_{\alpha_i} \rangle = \sum_{\alpha, occ} \langle \psi_{\alpha} | \hat{h}_i | \psi_{\alpha} \rangle, \quad (1.10)$$

ove l'ultima somma è sugli  $N$  spin orbitals occupati.

Parimenti

$$\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{H}_2 \hat{A} | \Phi_H \rangle = \sum_{i<j} \sum_P (-)^P \langle \Phi_H | \hat{v}_{ij} \hat{P} | \Phi_H \rangle \quad (1.11)$$

e sempre per l'ortogonalità degli spin orbitals si ottiene un contributo non nullo dalla permutazione identità e da quella che scambia le particelle  $i$  e  $j$ , cioè  $\hat{P}_{ij}$ ,

$$\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle = \sum_{i<j} \langle \Phi_H | \hat{v}_{ij} (\hat{1} - \hat{P}_{ij}) | \Phi_H \rangle = \sum_{i<j} \langle \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} | \hat{v}_{ij} (\hat{1} - \hat{P}_{ij}) | \psi_{\alpha_{P(i)}} \psi_{\alpha_{P(j)}} \rangle. \quad (1.12)$$

In definitiva otteniamo

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{\alpha, occ} \int dx \psi_{\alpha}^*(x) h(x) \psi_{\alpha}(x) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, occ} \int dx \int dx' |\psi_{\beta}(x')|^2 |\psi_{\alpha}(x)|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, occ} \int dx \int dx' \psi_{\beta}^*(x') \psi_{\alpha}(x') \psi_{\alpha}^*(x) \psi_{\beta}(x) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \equiv \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\equiv E_1 + U_H + U_x. \quad (1.14)$$

Ricordiamo che  $\int dx = \sum_s \int d\mathbf{r}$ .

## 1.3 Equazioni di Hartree-Fock

Le equazioni di Hartree-Fock si ottengono minimizzando il valore di aspettazione dell'energia rispetto agli spin orbitals. In generale lo spin orbital  $\psi_{\alpha}$  è una quantità complessa e si possono considerare come linearmente indipendenti parte reale e parte immaginaria dell'orbitale o meglio l'orbitale ed il suo complesso coniugato. Scegliendo la seconda strada, possiamo calcolare le variazioni dell'equazione (1.13) rispetto a  $\psi_{\gamma}^*$ . Scegliendo  $\hat{h} = -\hbar^2 \nabla^2 / (2m) + u(x)$ , si ottiene con un semplice calcolo

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + u(x) \right] \psi_{\gamma}(x) + \sum_{\beta} \int dx' |\psi_{\beta}(x')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_{\gamma}(x) \\ - \sum_{\beta} \int dx' \psi_{\beta}^*(x') \psi_{\gamma}(x') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_{\beta}(x) = \epsilon_{\gamma} \psi_{\gamma}(x). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Moltiplicando l'equazione (1.15) a sinistra per  $\psi_{\gamma}^*(x)$ , integrando su  $x$  e sommando su  $\gamma$  si ottiene facilmente

$$\sum_{\gamma} \epsilon_{\gamma} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + U_H + U_x. \quad (1.16)$$

Da cui segue immediatamente che

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{\gamma} \epsilon_{\gamma} - U_H - U_x. \quad (1.17)$$

Quindi in Hartree-Fock l'energia totale del sistema non coincide con la somma degli autovalori degli spin orbitals occupati, ma è data dall'equazione (1.17).

## 1.4 Dettagli sulla minimizzazione dell'energia nell'equazione (1.13)

Minimizzare il valor medio dell'hamiltoniana (1.6) su un singolo determinante di Slater implica la minimizzazione del valore di aspettazione nell'equazione (1.13) (in breve energia), rispetto

## CAPITOLO 1. EQUAZIONI DI HARTREE-FOCK

agli spin orbitals (in breve orbitali in questa sezione) nel determinante, ovvero l'annullamento delle derivate funzionali dell'energia rispetto agli orbitali, considerando  $\psi_\gamma(x)$  e  $\psi_\gamma^*(x)$  come variabili linearmente indipendenti. Ma una variazione arbitraria non preserva l'ortonormalità degli orbitali e quindi per poter considerare variazioni arbitrarie bisogna ricorrere al metodo dei moltiplicatori di Lagrange per tenere in conto gli  $N^2$  vincoli corrispondenti alle equazioni

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, N. \quad (1.18)$$

In altre parole, si minimizza

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, occ} \int dx' \psi_\alpha^*(x') h(x') \psi_\alpha(x') + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, occ} \int dx' \int dx'' |\psi_\beta(x'')|^2 |\psi_\alpha(x')|^2 v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) \\ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, occ} \int dx' \int dx'' \psi_\beta^*(x'') \psi_\alpha(x'') \psi_\alpha^*(x') \psi_\beta(x') v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) \\ - \sum_{\alpha, \beta, occ} \lambda_{\alpha\beta} \int dx \psi_\alpha^*(x) \psi_\beta(x), \end{aligned} \quad (1.19)$$

ove i  $\lambda_{\alpha\beta}$  sono i moltiplicatori di Lagrange. Prima di procedere alla minimizzazione è bene esaminare attentamente le equazioni dei vincoli(1.18). Notiamo in primo luogo che  $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle$  per  $\alpha \neq \beta$  è in generale una quantità complessa e quindi poniamo  $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = x_{\alpha\beta} + iy_{\alpha\beta}$  con  $x_{\alpha\beta} = \Re[\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle]$ ,  $y_{\alpha\beta} = \Im[\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle]$ , rispettivamente la parte reale ed immaginaria di  $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle$ . Poiché  $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = \langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle^*$ , l'annullamento di  $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle$  implica automaticamente anche quello di  $\langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle$  e quindi le quantità da annullare sono, per  $\beta > \alpha$ ,  $x_{\alpha\beta}$  e  $y_{\alpha\beta}$  e, per  $\alpha = \beta$ ,  $x_{\alpha\alpha} = \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle$ ! Quindi il termine da sottrarre per l'imposizione dei vincoli è

$$V = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha\alpha} x_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta > \alpha} [\mu_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} + \nu_{\alpha\beta} y_{\alpha\beta}],$$

ove tutte le quantità che appaiono nellequazione sono reali. Trasformiamo il secondo termine

$$\begin{aligned} \sum_{\beta > \alpha} [\mu_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} + \nu_{\alpha\beta} y_{\alpha\beta}] &= \sum_{\beta > \alpha} \left[ \mu_{\alpha\beta} \frac{\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle + \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle^*}{2} + \nu_{\alpha\beta} \frac{\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle - \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle^*}{2i} y_{\alpha\beta} \right] \\ &= \sum_{\beta > \alpha} \left[ \frac{\mu_{\alpha\beta} - i\nu_{\alpha\beta}}{2} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle + \frac{\mu_{\alpha\beta} + i\nu_{\alpha\beta}}{2} \langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle \right] \\ &= \sum_{\beta > \alpha} [\lambda_{\alpha\beta} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle + \lambda_{\alpha\beta}^* \langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle] \\ &\equiv \sum_{\beta > \alpha} [\lambda_{\alpha\beta} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle + \lambda_{\beta\alpha} \langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle] \\ &= \sum_{\beta > \alpha} \lambda_{\alpha\beta} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle + \sum_{\beta < \alpha} \lambda_{\alpha\beta} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = \sum_{\alpha \neq \beta} \lambda_{\alpha\beta} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle \end{aligned}$$

e

$$\lambda = \frac{\mu_{\alpha\beta} - i\nu_{\alpha\beta}}{2}, \quad \lambda_{\beta\alpha} = \lambda_{\alpha\beta}^*.$$

#### 1.4. DETTAGLI SULLA MINIMIZZAZIONE DELL'ENERGIA NELL'EQUAZIONE (1.13)

Infine

$$V = \sum_{\alpha,\beta} \lambda_{\alpha\beta} \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle, \quad \lambda_{\beta\alpha} = \lambda_{\alpha\beta}^*.$$

Quindi l'equazione (1.19) va supplementata dalla condizione che la matrice  $\lambda_{\alpha\beta}$  sia hermitiana. Poniamo a zero la derivata funzionale prima dell'equazione (1.19) rispetto all'orbitale  $\psi_\gamma^*(x)$ . Otteniamo:

$$\begin{aligned} h(x)\psi_\gamma(x) + \sum_{\beta,occ} \int dx'' |\psi_\beta(x'')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) \psi_\gamma(x) \\ - \sum_{\beta,occ} \int dx'' \psi_\beta^*(x'') \psi_\beta(x) \psi_\gamma(x'') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) = \sum_{\beta,occ} \lambda_{\gamma\beta} \psi_\beta(x). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Nell'equazione ottenuta il secondo ed il terzo termine del lato sinistro provengono ciascuno da due termini equivalenti (la cui eguaglianza si ottiene con un cambio di nome di indici e variabili d'integrazione). Il lettore è invitato a controllare esplicitamente questa affermazione. Osserviamo che l'equazione precedente può essere riscritta come:

$$h(x)\psi_\gamma(x) + v_H(\mathbf{r})\psi_\gamma(x) + \int dx' v_X(x, x') \psi_\gamma(x') \equiv \hat{h}_{HF} \psi_\gamma(x) = \sum_{\beta,occ} \lambda_{\gamma\beta} \psi_\beta(x), \quad (1.21)$$

ove  $\hat{h}_{HF}$  è l'hamiltoniana non locale di Hartree-Fock, il potenziale di Hartree è definito da

$$v_H(\mathbf{r}) = \sum_{\beta,occ} \int dx' |\psi_\beta(x')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (1.22)$$

e il potenziale non locale di scambio è dato da

$$v_X(x, x') = - \sum_{\beta,occ} \psi_\beta^*(x') \psi_\beta(x) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = v_X^*(x', x). \quad (1.23)$$

E' abbastanza facile mostrare che l'operatore  $\hat{h}_{HF}$ , come la matrice  $\lambda_{\alpha\beta}$ , è hermitiano; basta considerare gli elementi di matrice tra gli orbitali, tenendo conto dell'equazione (1.23). Il fatto che la matrice  $\lambda_{\alpha\beta}$  è hermitiana permette di diagonalizzarla con una trasformazione unitaria  $U$ . Sia  $\lambda \cdot \psi = \sum_{\beta} \lambda_{\gamma\beta} \psi_\beta$  (il prodotto tra la matrice  $\lambda$  ed il vettore colonna  $\psi$ ). Evidentemente

$$U \cdot \lambda \cdot \psi = U \cdot \lambda \cdot U^+ U \cdot \psi = \lambda' \cdot \psi',$$

ove ovviamente  $\lambda'_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \epsilon_\alpha$  e  $\psi'_\alpha(x) = \sum_{\beta} U_{\alpha,\beta} \psi_\beta(x)$ . La trasformazione associata alla matrice  $U$  lascia invariato il valor medio dell'hamiltoniana [eq. (1.7)] sul determinante di Slater (eq. (1.4)). Difatti

$$\Psi' = \det[\psi'_{\alpha_i}(x_j)] = \det[U_{\alpha_i\beta_l}] \det[\psi_{\beta_l}(x_j)] = \det[U] \Psi$$

## CAPITOLO 1. EQUAZIONI DI HARTREE-FOCK

e poiche  $U$  è unitaria  $|\det[U]| = 1$ , da cui l'invarianza del valor medio nell'equazioni (1.7) e (1.13). In dettaglio

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi' | \frac{1}{\det[U]^*} \hat{H} \frac{1}{\det[U]} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle.$$

Quindi l'equazione 1.21 può essere riscritta come

$$h(x)\psi'_\gamma(x) + v_H(r)\psi'_\gamma(x) + \int dx' v_X(x, x')\psi'_\gamma(x') = \hat{h}_{HF}\psi'_\gamma(x) = \epsilon_\gamma\psi'_\gamma(x),$$

ove

$$v_X(x, x') = - \sum_{\beta, \text{occ}} \psi'^*(x')\psi'_\beta(x)v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

che, viste le definizioni dei potenziali di Hartree,  $v_H(\mathbf{r})$ , e di scambio,  $v_X(x, x')$ , coincide con l'equazione (1.15) se si rimpiazzano i  $\psi'$  con i  $\psi$ .