

equazioni HF

Fulvio Ciriaco

11 novembre 2025



attraverso il principio variazionale

$$\mathcal{L} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \mu (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_m \langle \phi_m | h | \phi_m \rangle + \sum_{m < n} \langle \phi_m(x_1) \phi_n(x_2) | g | \phi_m(x_1) \phi_n(x_2) \rangle \\ &\quad - \sum_{m < n} \langle \phi_m(x_1) \phi_n(x_2) | g | \phi_n(x_1) \phi_m(x_2) \rangle \end{aligned}$$

$$h = -\frac{\nabla^2}{2} + V$$

$$g = \frac{1}{|r_1 - r_2|}$$



attraverso il principio variazionale

$$\begin{aligned}\mathcal{L} = & \sum_m \langle \phi_m | h | \phi_m \rangle + \\ & + \sum_{m < n} \langle \phi_m \phi_n | g | \phi_m \phi_n \rangle - \sum_{m < n} \langle \phi_m \phi_n | g | \phi_n \phi_m \rangle \\ & + \sum_m \lambda_m (\langle \phi_m | \phi_m \rangle - 1)\end{aligned}$$



se solo non ci fossero interazioni fra gli elettroni!

$$\mathcal{L} = \sum_m \langle \phi_m | h | \phi_m \rangle + \sum_m \lambda_m (\langle \phi_m | \phi_m \rangle - 1)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_n^*} = h | \phi_n \rangle + \lambda_n | \phi_n \rangle = 0$$



coniugare o non coniugare, non è un problema

una variabile complessa o due variabili?

$$\frac{\partial f(|x|^2)}{\partial x^*} = \frac{\partial f(|x|^2)}{\partial |x|^2} = \frac{\partial f(|x|^2)}{\partial |x|^2} x$$
$$\frac{\partial |x|^2}{\partial x^*} = \frac{\partial x^* x}{\partial x^*} = x$$

possiamo vedere x^*, x come una trasformazione lineare delle variabili cartesiane del piano complesso:

$$\begin{cases} x &= a + ib \\ x^* &= a - ib \end{cases} \implies \begin{cases} a &= \frac{x+x^*}{2} \\ b^* &= \frac{x-x^*}{2} \end{cases}$$

un test:

$$\frac{\partial |x|^2}{\partial a} = \frac{\partial (a^2 + b^2)}{\partial a} = 2a = \frac{\partial |x|^2}{\partial x^*} \frac{\partial x^*}{\partial a} + \frac{\partial |x|^2}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial a}$$



se solo non ci fossero interazioni fra gli elettroni!

$$\mathcal{L} = \sum_m \langle \phi_m | h | \phi_m \rangle + \sum_m \lambda_m (\langle \phi_m | \phi_m \rangle - 1)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_n^*} = h | \phi_n \rangle + \lambda_n | \phi_n \rangle = 0$$

invece,

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \sum_m \langle \phi_m | h | \phi_m \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{m,n} (\langle \phi_m \phi_n | g | \phi_m \phi_n \rangle - \langle \phi_m \phi_n | g | \phi_n \phi_m \rangle) \\ & + \sum_m \lambda_m (\langle \phi_m | \phi_m \rangle - 1) \end{aligned}$$



$$f(y) = ay$$

$$f(y) = ay + y^2$$



$$f(y) = ay$$

$$f(y) = ay + y^2$$

$$y_0$$

$$f(y_1) = ay_1 + y_1y_0$$

$$f(y_2) = ay_2 + y_2y_1$$

...



$$\begin{aligned}\mathcal{L} = & \sum_m \langle \phi_m | h | \phi_m \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{m,n} (\langle \phi_m \phi_n^{(i)} | g | \phi_m \phi_n^{(i)} \rangle - \langle \phi_m \phi_n^{(i)} | g | \phi_n^{(i)} \phi_m \rangle) \\ & + \sum_m \lambda_m (\langle \phi_m | \phi_m \rangle - 1)\end{aligned}$$

$$(h + K + G)\phi_n = \lambda_n \phi_n$$

