

## Hartree-Fock

- Principio variazionale di Ritz.
- E' un metodo approssimato di soluzione dell'equazione di Schrödinger.
- E' un metodo che funziona ogni volta che il problema da risolvere può essere formulato in forma variazionale.

Si basa sul fatto che le soluzioni cercate appartengano ad uno spazio funzionale  $F$ . Se l'equazione studiata ha per soluzione una funzione di  $F$  che rende stazionario un funzionale  $Q[\psi]$ , questa equazione è equivalente a  $\delta Q[\psi] = 0$ . Il metodo variazionale consiste nel cercare soluzioni di  $\delta Q[\psi]$  nello spazio funzionale ristretto  $F \in F$ .

- l'equazione di Schrödinger esatta

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

corrisponde a:

$$\delta E[\psi] = \delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0.$$

$$E \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Facendo la variazione

$$\delta E \langle \psi | \psi \rangle + E \delta \langle \psi | \psi \rangle = \delta \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$\delta E \langle \psi | \psi \rangle = \delta \langle \psi | H | \psi \rangle - E \delta \langle \psi | \psi \rangle$$

$$\delta E = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left[ \delta \langle \psi | H | \psi \rangle - E \delta \langle \psi | \psi \rangle \right]$$

Quindi

$$\delta E = 0 \quad \text{corrisponde a} \quad \delta \langle \psi | H | \psi \rangle - E \delta \langle \psi | \psi \rangle = 0$$