• Equazioni di Hartree-Fock •

Il valore di E dato dalla 25) dipende dalla scelta delle funzioni di singola particella $|i\rangle$ che costituiscono il determinante di Slater.

Si richiede che $E(\Phi)$ sia stazionario rispetto alla variazione degli A vettori, e per la ortonormalizzazione delle funzioni d'onda di singola particella devono essere soddisfatte le A^2 condizioni $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$.

Per questo motivo usiamo λ_{ij} moltiplicatori di Lagrange.

$$\delta\left[E(\Phi) - \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle i|j\rangle\right] = 0 \qquad 26)$$

$$\delta\langle\Phi|H_0|\Phi\rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij}\, \delta\langle i|j\rangle = 0 \qquad 27)$$

$$\sum_i \delta\langle i|T|i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ij}\left[\delta\langle ij|V|ij\rangle - \delta\langle ij|V|ji\rangle\right] - \sum_{ij} \lambda_{ij}\, \delta\langle i|j\rangle = 0 \qquad 28)$$

$\delta\langle i|j\rangle = \langle \delta i|j\rangle + \langle i|\delta j\rangle$ è il prodotto delle variazioni

D'altra parte variando una funzione o l'altra si ha lo stesso risultato, dato che i e j sono degli indici uguali in una somma.

Quindi:

$$\sum_{ij} \delta\langle i|j\rangle = \sum_{ij}\left[\langle\delta i|j\rangle + \langle i|\delta j\rangle\right] = 2\sum_{ij}\langle\delta i|j\rangle \qquad 29$$

<u>Nota</u>: Ho già discusso con l'eq. 5a) che il principio variazionale vale identicamente per $\langle\delta\varphi|$ o per $|\delta\varphi\rangle$