

Hartree-Fock

- Principio variazionale di Ritz.
- E' un metodo approssimato di soluzione dell'equazione di Schrödinger.
- E' un metodo che funziona ovviolta 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 e' 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

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

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

$$\delta E = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \delta \langle \psi | H - E | \psi \rangle$$

Quindi

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