Nel programma elioscf.f l'energia totale, all'iterazione n, si ottiene come etotal=2*eps-hartree, dove eps è $\varepsilon_{1s}^{(n)}$, autovalore relativo all'orbitale di particella $\psi_{1s}^{(n)}$ che risolve l'equazione Schrödinger-like all'iterazione n, e hartree è $E_H[\psi_{1s}^{(n)}]$, energia elettrostatica classica corrispondente ad una distribuzione di carica $|\psi_{1s}^{(n)}|^2$ (quadrato dell'orbitale di singola particella). Tuttavia l'equivalenza di questa espressione (somma degli autovalori meno "double counting") con $E_{TOT}[\psi_{1s}]$, valor medio dell'hamiltoniana sullo stato fondamentale di Hartree, vale solo per la ψ_{1s} autoconsistente. Prima dell'autoconsistenza, invece, quando $\psi_{1s}^{(n)} \neq \psi_{1s}^{(n-1)}$ (ovvero l'orbitale di singola particella ottenuto all'iterazione n non è identico a quello dell'iterazione precendente), nell'equazione Schrödinger-like dell'iterazione n della quale $\psi_{1s}^{(n)}$ è soluzione figura un potenziale di Hartree basato sulla $|\psi_{1s}^{(n-1)}|^2$ del giro precedente e non sulla stessa $|\psi_{1s}^{(n)}|^2$. Rispetto al valor medio dell'hamiltoniana $E_{TOT}[\psi_{1s}^{(n)}]$ si compie quindi il seguente errore, lineare nella differenza $|\psi_{1s}^{(n)}|^2 - |\psi_{1s}^{(n-1)}|^2$.

Somma autovalori del giro attuale (n)

energia di Hartree del giro attuale (n)

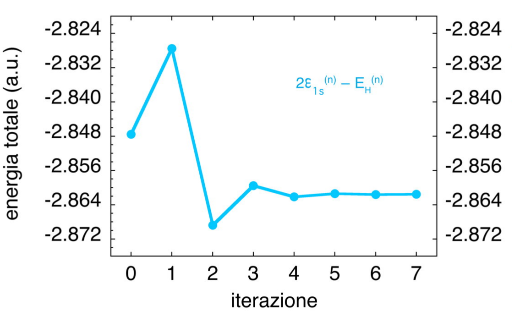
$$2\varepsilon_{1s}^{(n)} - \int d^3r \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} =$$

$$= 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_{1s}(r) + 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}(r)\left(-\frac{2}{r}\right)\psi_{1s}^{(n)}(r) + 2\int d^3r \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - \int d^3r \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} =$$

$$= 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}(r)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_{1s}(r) + 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}(r)\left(-\frac{2}{r}\right)\psi_{1s}^{(n)}(r) + \int d^3r \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + 2\int d^3r \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n-1)}(r)|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - 2\int d^3r \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} =$$

$$= E_{TOT}[\psi_{1s}^{(n)}] \underbrace{- 2\int d^3r \int d^3r' \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \left\{ |\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2 - |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2 \right\}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}_{\text{errore } \underline{\text{lineare}} \text{ in } |\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 - |\psi_{1s}^{(n-1)}(r)|^2}$$

convergenza dell'energia verso l'autoconsistenza



Se invece dell'espressione $2\varepsilon_{1s}^{(n)} - E_H[\psi_{1s}^{(n)}]$ usiamo l'espressione $2\varepsilon_{1s}^{(n)} - E_H[\psi_{1s}^{(n-1)}]$, otteniamo una migliore stima dell'energia totale; nemmeno questa eguaglia esattamente la stima variazionale $E_{TOT}[\psi_{1s}^{(n)}]$ e quindi può anch'essa risultare inferiore all'energia finale autoconsistente $E_{TOT}[\psi_{1s}^{(\infty)}]$; però stavolta, come si vede dagli sviluppi qui sotto, l'errore risulta quadratico e non lineare nella differenza fra $|\psi_{1s}^{(n)}|^2 - |\psi_{1s}^{(n-1)}|^2$, quindi ci aspettiamo che sia piú piccolo:

Somma autovalori del giro attuale (n)

energia di Hartree del giro precedente (n-1)

$$2\varepsilon_{1s}^{(n)} - \int d^3r \int d^3r' \, \frac{|\psi_{1s}^{(n-1)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} =$$

$$= 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}(r)\left(-\tfrac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_{1s}^{(n)}(r) + 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}(r)\left(-\frac{Z}{r}\right)\psi_{1s}^{(n)}(r) + 2\int d^3r \int d^3r' \, \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

$$- \int d^3r \int d^3r' \, \frac{|\psi_{1s}^{(n-1)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} =$$

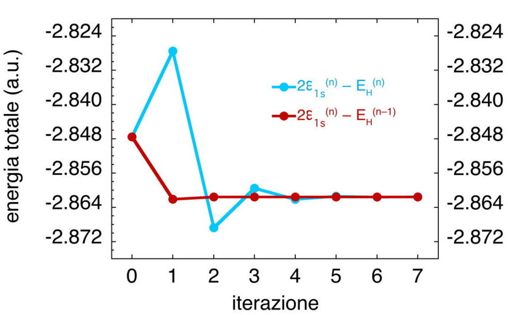
$$= 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}(r)\left(-\tfrac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_{1s}(r) + 2\int d^3r \, \psi_{1s}^{(n)*}\left(-\frac{Z}{r}\right)\psi_{1s}(r) + \int d^3r \int d^3r' \, \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

$$- \int d^3r \int d^3r' \, \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + 2\int d^3r \int d^3r' \, \frac{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

$$- \int d^3r \int d^3r' \, \frac{|\psi_{1s}^{(n-1)}(r)|^2 \, |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} =$$

$$= E_{TOT}[\psi_{1s}^{(n)}] - \underbrace{\int d^3r \int d^3r' \, \frac{\{|\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 - |\psi_{1s}^{(n-1)}(r)|^2\}\{|\psi_{1s}^{(n)}(r')|^2 - |\psi_{1s}^{(n-1)}(r')|^2\}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}_{\text{errore quadratico in } |\psi_{1s}^{(n)}(r)|^2 - |\psi_{1s}^{(n-1)}(r)|^2}$$

convergenza dell'energia verso l'autoconsistenza



Come previsto, con la nuova espressione rimane un piccolo errore non variazionale; guardando bene il grafico si nota infatti che anche questa nuova stima (rosso), benché migliore della precedente (celeste), va un pochino sotto all'energia finale (quella autoconsistente di Hartree, che in virtú del principio variazionale rappresenta, per questa classe variazionale, il minimo assoluto).