Caso più semplice di tutti: 2 orbitali spaziali linearmente indipendenti ($|\beta\rangle \neq k|\alpha\rangle$) ciascuno occupato da un solo elettrone; scelgo $\sigma = \sigma' = \uparrow$, tripletto, e ottengo per la parte spaziale

$$|HF\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\alpha\rangle_1 & |\alpha\rangle_2 \\ |\beta\rangle_1 & |\beta\rangle_2 \end{vmatrix} \qquad E_{HF} = \langle HF | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12} | HF \rangle$$

dove

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}$$
$$\hat{h}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}$$
$$V_{12} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} {}_1\langle\alpha| & {}_2\langle\alpha| \\ {}_1\langle\beta| & {}_2\langle\beta| \end{vmatrix} (\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12}) \begin{vmatrix} |\alpha\rangle_1 & |\alpha\rangle_2 \\ |\beta\rangle_1 & |\beta\rangle_2 \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{2} \left({}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| - {}_2\langle\alpha|{}_1\langle\beta| \right) (\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12}) \left(|\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 - |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1 \right) =$$

(A B C D E F G)

$$= \frac{1}{2} \Big({}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| \hat{h}_1 |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 + {}_2\langle\alpha|{}_1\langle\beta| \hat{h}_2 |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1 + {}_2\langle\alpha|{}_1\langle\beta| \hat{h}_1 |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1 + {}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| \hat{h}_2 |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2$$

ACF BDG BCG ADF

$$- {}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| \hat{h}_1 |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1 - {}_2\langle\alpha|{}_1\langle\beta| \hat{h}_2 |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 - {}_2\langle\alpha|{}_1\langle\beta| \hat{h}_1 |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 - {}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| \hat{h}_2 |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1$$

ACG BDF BCF ADG

$$+ {}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| V_{12} |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 + {}_2\langle\alpha|{}_1\langle\beta| V_{12} |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1$$

AEF BEG

$$- {}_2\langle\alpha|{}_1\langle\beta| V_{12} |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 - {}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| V_{12} |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1 \Big) =$$

BEF AEG

definendo ora:

$\langle\alpha|\hat{h}|\alpha\rangle = h_{\alpha\alpha}$, $\langle\beta|\hat{h}|\beta\rangle = h_{\beta\beta}$,

$\langle\alpha|\hat{h}|\beta\rangle = h_{\alpha\beta} = \langle\beta|\hat{h}|\alpha\rangle^*$

$\langle\alpha|\alpha\rangle = S_{\alpha\alpha}$, $\langle\beta|\beta\rangle = S_{\beta\beta}$,

$\langle\alpha|\beta\rangle = S_{\alpha\beta} = \langle\beta|\alpha\rangle^*$

${}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| V_{12} |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 = J_{\alpha\beta} = J_{\beta\alpha}$

${}_1\langle\alpha|{}_2\langle\alpha| V_{12} |\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2 = J_{\alpha\alpha}$

$k_{\beta\alpha} = {}_1\langle\alpha|{}_2\langle\beta| V_{12} |\alpha\rangle_2 |\beta\rangle_1 = K_{\alpha\beta}$

$J_{\alpha\alpha} = {}_1\langle\alpha|{}_2\langle\alpha| V_{12} |\alpha\rangle_2 |\alpha\rangle_1 = K_{\alpha\alpha}$

$$= \frac{1}{2} \big(h_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta} + h_{\alpha\alpha} S_{\beta\beta} + h_{\beta\beta} S_{\alpha\alpha} + h_{\beta\beta} S_{\alpha\alpha} +$$
$$- h_{\beta\alpha} S_{\alpha\beta} - h_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha} - h_{\beta\alpha} S_{\alpha\beta} - h_{\beta\alpha} S_{\beta\alpha} +$$
$$+ J_{\alpha\beta} + J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta} \big) =$$

$= $ (sul rivado, dove $S_{\alpha\alpha} = S_{\beta\beta} = 1$ e $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha} = 0$)

$$= h_{\alpha\alpha} + h_{\beta\beta} + J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}$$

Il vincolo è $S_{\alpha\alpha} = S_{\beta\beta} = 1$; $S_{\alpha\beta} = S^*_{\alpha\beta} = 0$.

(per come è S, anche λ è una matrice hermit.)

Il funzionale da minimizzare è allora

$$\mathcal{F} = E_{HF} - \lambda_{\alpha\alpha}(S_{\alpha\alpha} - 1) - \lambda_{\beta\beta}(S_{\beta\beta} - 1) - \lambda_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} - \lambda_{\beta\alpha} S_{\beta\alpha} ;$$

dobbiamo trovarne il minimo rispetto a qualsiasi variazione $\langle\delta\alpha|$ dello stato spaziale $\langle\alpha|$ e a qualsiasi variazione $\langle\delta\beta|$ dello stato spaziale $\langle\beta|$. Siccome $E_{HF} = h_{\alpha\alpha} + h_{\beta\beta} + J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}$ vediamo che cosa succede ai singoli ingredienti di E_{HF} e dei vincoli quando a $\langle\alpha|$ sostituiamo $\langle\alpha| + t\langle\delta\alpha|$

$$h_{\alpha\alpha} \to h_{\alpha\alpha} + t\langle\delta\alpha|\hat{h}|\alpha\rangle \qquad J_{\alpha\beta} \to J_{\alpha\beta} + t\,{}_1\langle\delta\alpha|{}_2\langle\beta|V_{12}|\beta\rangle_2|\alpha\rangle_1$$

$$h_{\beta\beta} \to h_{\beta\beta} \qquad K_{\alpha\beta} \to K_{\alpha\beta} + t\,{}_1\langle\delta\alpha|{}_2\langle\beta|V_{12}|\beta\rangle_1|\alpha\rangle_2$$

$$S_{\alpha\alpha} \to S_{\alpha\alpha} + t\langle\delta\alpha|\alpha\rangle$$

$$S_{\beta\beta} \to S_{\beta\beta}$$

$$S_{\alpha\beta} \to S_{\alpha\beta} + t\langle\delta\alpha|\beta\rangle$$

$$S_{\beta\alpha} \to S_{\beta\alpha}$$

$$\mathcal{F} \to \mathcal{F} + t\langle\delta\alpha|\hat{h}|\alpha\rangle + t\,{}_1\langle\delta\alpha|{}_2\langle\beta|V_{12}|\beta\rangle_2|\alpha\rangle_1 - t\,{}_1\langle\delta\alpha|{}_2\langle\beta|V_{12}|\beta\rangle_1|\alpha\rangle_2$$

$$- t\lambda_{\alpha\alpha}\langle\delta\alpha|\alpha\rangle - t\lambda_{\alpha\beta}\langle\delta\alpha|\beta\rangle$$

$$\delta\mathcal{F} = \langle\delta\alpha|\hat{h}|\alpha\rangle + \langle\delta\alpha|\hat{j}|\alpha\rangle - \langle\delta\alpha|\hat{k}|\alpha\rangle - \lambda_{\alpha\alpha}\langle\delta\alpha|\alpha\rangle - \lambda_{\alpha\beta}\langle\delta\alpha|\beta\rangle$$

deve essere sempre $= 0$ qualsiasi sia la variazione $\langle\delta\alpha|$

$$\Rightarrow (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|\alpha\rangle = \lambda_{\alpha\alpha}|\alpha\rangle + \lambda_{\alpha\beta}|\beta\rangle$$

Procedendo in modo identico con la variazione $\langle\beta| + t\langle\delta\beta|$ otteniamo l'altra equazione:

$$(\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|\beta\rangle = \lambda_{\beta\beta}|\beta\rangle + \lambda_{\beta\alpha}|\alpha\rangle$$

$\lambda_{\alpha\beta} = \lambda^*_{\beta\alpha}$ moltiplicatori di Lagrange, in generale complessi, associati al vincolo di ortonormalità degli orbitali spaziali ; matrice hermitiana

equazioni Hartree-Fock

$$\begin{cases} (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|\alpha\rangle = \lambda_{\alpha\alpha}|\alpha\rangle + \lambda_{\alpha\beta}|\beta\rangle \\ (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|\beta\rangle = \lambda_{\beta\alpha}|\alpha\rangle + \lambda_{\beta\beta}|\beta\rangle \end{cases}$$

orbitali in forma canonica

Ora osserviamo che una generica trasformazione unitaria degli orbitali di singolo elettrone lascia lo stato a due elettroni invariato a parte un fattore di fase. Infatti se prendiamo una trasformazione unitaria

$$\begin{cases} |\alpha\rangle = U_{\alpha A}|A\rangle + U_{\alpha B}|B\rangle \\ |\beta\rangle = U_{\beta A}|A\rangle + U_{\beta B}|B\rangle \end{cases}$$ ci accorgiamo che

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} |\alpha\rangle_1 & |\alpha\rangle_2 \\ |\beta\rangle_1 & |\beta\rangle_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[U_{\alpha A}U_{\beta A}|A\rangle_1|A\rangle_2 - U_{\alpha A}U_{\beta A}|A\rangle_1|A\rangle_2 + \\ + U_{\alpha B}U_{\beta B}|B\rangle_1|B\rangle_2 - U_{\alpha B}U_{\beta B}|B\rangle_1|B\rangle_2 \\ + (U_{\alpha B}U_{\beta A} - U_{\beta B}U_{\alpha A})|B\rangle_1|A\rangle_2 + \\ + (U_{\alpha A}U_{\beta B} - U_{\beta A}U_{\alpha B})|A\rangle_1|B\rangle_2\Big] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[(U_{\alpha A}U_{\beta B} - U_{\beta A}U_{\alpha B})(|A\rangle_1|B\rangle_2 - |A\rangle_2|B\rangle_1)\Big]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\det U\,(|A\rangle_1|B\rangle_2 - |A\rangle_2|B\rangle_1)$$; per ipotesi

la matrice U è unitaria, quindi $\det U$ è un numero complesso di modulo 1, ovvero: un fattore di fase (irrilevante).

NB il tutto è conseguenza banale del teorema di Binet per matrici quadrate: $\det(A\cdot B) = \det A \cdot \det B$

Poiché λ è una matrice hermitiana, esiste una U che la porta in forma diagonale (e porta gli orbitali in forma canonica)

$$\begin{cases} (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|A\rangle = \varepsilon_A|A\rangle \\ (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|B\rangle = \varepsilon_B|B\rangle \end{cases}$$ EQUAZIONI HARTREE-FOCK IN FORMA CANONICA

$$U\lambda U^{+} = \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_A & 0 \\ 0 & \varepsilon_B \end{pmatrix}$$

Il caso appena visto è semplice ma non tipico di un atomo neutro nello stato fondamentale, nel quale tutti gli orbitali sono completamente occupati (per ogni orbitale spaziale nel determinante c'è sia uno spin-orbitale up, sia uno spin-orbitale down), tranne al più quelli del "shell" più alto in energia (valenza). Nell'esempio visto tutti e due gli orbitali spaziali indipendenti sono pieni a metà. Nel caso opposto, quello di shell tutti completi (vero esattamente solo per gas rari e pochi altri casi) i termini "diretti" J, nell'energia totale, sono il doppio dei termini "di scambio" K. Se $\alpha = 1, 2, N/2$ sono gli stati spaziali indipendenti e N sono gli elettroni l'energia totale si scrive, ponendo $n = N/2$

$$E_{HF} = 2\sum_{\alpha=1}^{n} h_{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{n}\sum_{\beta=1}^{n} (2J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta})$$ e il vincolo di ortonormalitazione è sempre $S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$; la matrice dei moltiplicatori di lagrange $\lambda_{\alpha\beta}$ è $n \times n$ e alla fine troviamo tanti orbitali canonici $|A\rangle$ e autovalori ε_A quanti erano gli orbitali spaziali indipendenti nel determinante $N \times N$, cioè $n = \frac{N}{2}$:

$$(\hat{h} + \hat{J} - \hat{K})\,|A\rangle = \varepsilon_A |A\rangle, \quad A = 1, 2, \ldots n = N/2$$

sono le equazioni Hartree-Fock in forma canonica in questo caso. Moltiplicando a sinistra per $\langle A|$ e sommando per $A = 1, 2 \ldots n$ otteniamo anche qui che la somma degli autovalori differisce dall'energia Hartree-Fock per il termine del "doppio conteggio": $E_{HF} = 2\sum_{A=1}^{n} \varepsilon_A - \sum_{A=1}^{n}\sum_{B=1}^{n} (2J_{AB} - K_{AB})$.

Con un elettrone in meno se n_0 è l'orbitale con 1 solo elettrone $E_{HF}(N-1) = E_{HF} - \varepsilon_{n_0}$; infatti a parità di orbitali ("congelati")....