

*Stato eccitato 1s2s dell'elio*

Poco fa abbiamo visto che a partire dai due numeri quantici 1s e 2s possiamo costruire due stati di tripletto con  $S=1$  e  $S_z=\pm 1$  (punto 2, Eq. 8), uno stato di tripletto con  $S=1$  e  $S_z=0$  (punto 3, Eq. 11), un unico singoletto con  $S=0$  e  $S_z=0$  (punto 3, Eq. 12). I tre stati di tripletto hanno la stessa parte spaziale (antisimmetrica) e differiscono fra loro solo per la parte di spin (relativa ai tre casi  $S_z=\pm 1, 0$ , sempre spin-simmetrica); poiché l'hamiltoniana non contiene lo spin né la sua proiezione (niente campo magnetico), il valor medio dell'energia è lo stesso per i tre stati di tripletto e vale:

$$E_T[\psi_{1s}, \psi_{2s}] = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) - \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1). \quad (16)$$

Per il singoletto, che ha la parte spaziale simmetrica, si ottiene:

$$E_S[\psi_{1s}, \psi_{2s}] = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) + \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_{1s}^*(r_1) \psi_{2s}^*(r_2) \hat{H} \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1) \quad (17)$$

Per capire davvero come dall'estremo vincolato di questi funzionali energia si arrivi alle equazioni Hartree-Fock per il tripletto e il singoletto ci sarebbero molti passaggi intermedi da aggiungere, dalla forma esplicita del funzionale norma a quella dei vari addendi che compongono il funzionale energia, nel quale invece, per brevità, abbiamo lasciato indicata l'hamiltoniana  $\hat{H}$ . Quanto già scritto dovrebbe però consentire, a chi lo voglia, di ricostruire i passaggi che, per il tripletto, conducono alle due equazioni di Hartree-Fock

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

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

e, per il singoletto, alle due equazioni

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

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

Le equazioni di Hartree-Fock stavolta sono due (il funzionale energia dipende ora da due funzioni a un elettrone  $\psi_{1s}$  e  $\psi_{2s}$ ), assomigliano all'equazione di Schrödinger di un elettrone in un campo esterno, e sono legittimamente interpretabili come equazioni di campo medio. Dal punto di vista matematico