11 marzo 2014

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z^*}{r}\right)\psi_{0Z^*} = -\frac{Z^{*2}}{2}\psi_{0Z^*} = \varepsilon_{0Z^*}\psi_{0Z^*}$$

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2\ \psi^*_{0Z^*}(\vec{r}_1)\psi_{0Z^*}(\vec{r}_2)\sum_{i=1}^{2}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z^*}{r_i}\right]\psi_{0Z^*}(\vec{r}_1)\psi_{0Z^*}(\vec{r}_2) =$$

$$= \varepsilon_{0Z^*} + \varepsilon_{0Z^*} = 2\varepsilon_{0Z^*} = \left\langle H_0 + \sum_{i=1}^{2}\frac{Z-Z^*}{r_i}\right\rangle_{Z^*}$$

(perché $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{2}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right]$, nella vera H_0 c'è Z, non Z^*)

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2\ \frac{\psi^*_{0Z^*}(\vec{r}_1)\psi_{0Z^*}(\vec{r}_2)\psi_{0Z^*}(\vec{r}_1)\psi_{0Z^*}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \left\langle\frac{1}{r_{12}}\right\rangle_{Z^*}$$

$$= \int d^3r_1\, |\psi_{0Z^*}(\vec{r}_1)|^2 \int d^3r_2\, \frac{|\psi_{0Z^*}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} =$$

definendo $v_H[n] = \int d^3r'\, \frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} = v_H(\vec{r})$,
con $n(\vec{r}) = |\psi_{0Z^*}(\vec{r})|^2$ densità di probabilità di elettrone singolo nello stato ψ_{0Z^*}, normalizzata a 1.

$$= \int d^3r\, n(\vec{r})\, v_H(\vec{r}).$$

In altre parole se v_H è il potenziale elettrostatico relativo a 1 elettrone nello stato ψ_{0Z^*} e $n(\vec{r})$ la densità elettronica corrispondente, $\left\langle\frac{1}{r_{12}}\right\rangle_{Z^*}$ è due volte l'energia elettrostatica di una distribuzione di carica $n(r)$, o l'energia elettrostatica di una delle due nubi elettroniche $1s^*$ nel potenziale elettrostatico dell'altra

$$\langle\hat{H}\rangle_{Z^*} = 2\varepsilon_{0Z^*} + 2(Z-Z^*)\int_0^\infty 4\pi r^2 dr\, \frac{n(r)}{r} + \int d^3r\, n(\vec{r})\, v_H(\vec{r})$$

11 marzo 2014

che cosa calcola il codice eliovar.f

1) costruisce griglia $r_K = grigl * r_{K-1} = r_1 e^{(K-1)\alpha}$ $\alpha = \ln(grigl)$

2) per Z^* che va da $Z+5/16$ a $Z-15/16$ costruisce, per $K=1\ldots N$

$$\chi_K = 2Z^{*3/2}\, r_K\, e^{-Z^* r_K} \qquad \chi(r) = 2Z^{*\frac{3}{2}} e^{-Z^* r}$$

$$q_K = q_0 + \sum_{i=1}^{K} \alpha r_K \chi_K^2 \qquad q(r) = \int_0^r \chi^2(r')\,dr'$$

$$aux_K = a_0 + \sum_{i=1}^{K} \alpha \chi_K^2 \qquad a(r) = \int_0^r \chi^2(r')\frac{dr'}{r'}$$

$$aux_K = aux_K - aux_N$$

$$\tilde{a}(r) = a(r) - a(R) = \int_0^r \chi^2(r')\frac{dr'}{r'} - \int_0^R \chi^2(r')\frac{dr'}{r'} = -\int_r^R \chi^2(r')\frac{dr'}{r'}$$

costante di integrazione tale che $\tilde{a}(R) = 0$;

$$\frac{d\tilde{a}}{dr} = \frac{da}{dr} = \frac{\chi^2(r)}{r} = \frac{4\pi r^2 n(r)}{r}$$

$$v_{H\,K} = \frac{q_K}{r_K} - aux_K \qquad v_H(r) = \frac{q(r)}{r} - \tilde{a}(r);$$

tale scelta

dopodiché $\frac{dv_H}{dr} = \frac{4\pi r^2 n(r)}{r} - \frac{q(r)}{r^2} - \frac{4\pi r^2 n(r)}{r} = -\frac{q(r)}{r^2}$ (GAUSS)

$$hartree = \sum_{K=1}^{N} v_{H\,K}\, \alpha r_K \chi_K^2 \qquad E_H = \int_0^R dr\, v_H(r)\, \chi^2(r)$$

$$etotal = -Z^{*2} + hartree + 2(Z^* - Z)\cdot aux_N$$

$2\varepsilon_{0Z^*}$

$$\int_0^R dr\, v_H(r)\, 4\pi r^2 n(r)$$

$$2(Z-Z^*)\int_0^R 4\pi r^2 dr \frac{n(r)}{r}$$

$$= \int d^3r\, n(\vec{r})\, v_H(\vec{r}) =$$

$$= E_H$$