

Ancora due elettroni interagenti (lezioni 2 e 3)

Giovanni Bachelet, 18 ottobre 2005

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_2}^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}_1) + v_{\text{ext}}(\vec{r}_2) + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (1)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{4}\nabla_{\vec{R}}^2 - \nabla_{\vec{r}}^2 + v_{\text{ext}}\left(\vec{R} - \frac{\vec{r}}{2}\right) + v_{\text{ext}}\left(\vec{R} + \frac{\vec{r}}{2}\right) + \frac{1}{r} \quad (2)$$

- Cuspide elettrone-elettrone

Quando i due elettroni si avvicinano, $\vec{r} = (\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \rightarrow 0$, i termini di potenziale esterno diventano trascurabili rispetto al termine $1/r$; una soluzione del tipo $f(\vec{R})g(\vec{r})$ tende a diventare esatta; la parte $f(\vec{R})$ è un'onda libera, la parte $g(\vec{r})$ va come $\exp(r/2)$ per $\ell = 0$, stato simmetrico sotto scambio, e come $\vec{r}\exp(r/4)$ per $\ell = 1$, antisimmetrico.

- Approssimazione di Hartree

Consiste nello scrivere una funzione a due elettroni non esatta nella forma $\varphi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$ e nel determinare le migliori due funzioni a un elettrone φ e ψ ; migliori, per il principio variazionale, implica che rendano minimo, o estremo, il valor medio dell'hamiltoniana (1) sotto il vincolo della normalizzazione. Facendo questo estremo vincolato si ottengono le due equazioni integro-differenziali accoppiate (eq. di Hartree):

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla^2\varphi + v_{\text{ext}}(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + \left[\int d^3r' \frac{|\psi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \varphi(\vec{r}) &= \varepsilon_1\varphi(\vec{r}) \\ -\frac{1}{2}\nabla^2\psi + v_{\text{ext}}(\vec{r})\psi(\vec{r}) + \left[\int d^3r' \frac{|\varphi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi(\vec{r}) &= \varepsilon_2\psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Interpretazione elettrostatica, potenziale medio moltiplicativo; soluzione numerica.

- Osservazione su energia totale e autovalori
- Da Hartree a Hartree-Fock

Difetto importante: tranne il caso $\varphi = \psi$ l'*ansatz* di Hartree non rispetta la simmetria degli autostati dell'hamiltoniana. Hartree-Fock consiste in *ansatz* che rispetta la simmetria.