

TEMA 4(b)

Model de Hartree-Fock



Sumari

- ☐ Deducció de les equacions de Hartree-Fock
 - ☐ Antisimetria
 - ☐ Valors esperats amb determinants de Slater
 - ☐ Les equacions de Hartree-Fock
- ☐ El teorema de Koopmans
 - ☐ Ortogonalitat dels orbitals
- ☐ El terme d'intercanvi
 - ☐ El forat de Fermi
- ☐ Equacions radials
- ☐ Resultats
- ☐ Exercicis

Bibliografia

- ☐ Woodgate, capítol x
- ☐ Bransden, Joachain, capítol x

Deducció de les equacions de Hartree-Fock

Els defectes principals del model de Hartree són

- a) no té en compte l'espí
- b) no té en compte l'antisimetria (principi de Pauli)

□ Antisimetria

Orbitals: exemple, electró j a l'orbital i $u_i(q_j) \equiv u_i(\mathbf{r}_j)\chi_i(\eta_j)$

Estat antisimètric de N electrons: determinant de Slater

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(q_1) & u_1(q_2) & \dots & u_1(q_N) \\ u_2(q_1) & u_2(q_2) & \dots & u_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_N(q_1) & u_N(q_2) & \dots & u_N(q_N) \end{vmatrix}$$

Ortogonalitat

$$\langle u_i | u_j \rangle \equiv \int u_i^*(\mathbf{r}) u_j^*(\mathbf{r}) d^3r \sum_{\eta} \chi_i^*(\eta) \chi_j(\eta) = \delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

❑ Valors esperats amb determinants

Permutacions de N índexos $\mathcal{P}(1, 2, \dots, N) = (2, 1, \dots, 5)$

$$\begin{aligned}\Psi(q_1, \dots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \mathcal{P} u_1(q_1) u_2(q_2) \dots u_N(q_N) && \text{Signatura: } (-1)^{\text{nom. inv.}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \prod_{i=1}^N u_{\mathcal{P}_i}(q_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \prod_{i=1}^N u_i(q_{\mathcal{P}_i})\end{aligned}$$

Defininim:

funció d'ona "de Hartree" $\Psi_H(q_1, \dots, q_N) = u_1(q_1) u_2(q_2) \dots u_N(q_N)$

operador d'antisimetrització $\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \mathcal{P}$

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \sqrt{N!} \mathcal{A} \Psi_H(q_1, \dots, q_N)$$

$\mathcal{A}$ és un projector ($\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$) i és Hermític.

Ens interessen valors esperats amb

$$\mathcal{H} = F_1 + F_2 = \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{i>j}^N g_{ij}$$

Òbviament $[F_1, \mathcal{A}] = 0, \quad [F_2, \mathcal{A}] = 0$

A 1 cos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | F_1 | \Psi \rangle &= N! \langle \Psi_H | \mathcal{A} F_1 \mathcal{A} | \Psi_H \rangle = N! \langle \Psi_H | F_1 \mathcal{A}^2 | \Psi_H \rangle = N! \langle \Psi_H | F_1 \mathcal{A} | \Psi_H \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \langle \Psi_H | f_i \mathcal{P} | \Psi_H \rangle = \sum_{i=1}^N \langle u_i(q_i) | f_i | u_i(q_i) \rangle \equiv \sum_{i=1}^N I_i \end{aligned}$$

$\nwarrow$
 Només $\mathcal{P} = \mathcal{I}$

Hem definit $I_i = \langle u_i(q_1) | f_1 | u_i(q_1) \rangle$

A 2 cossos:

Només $\mathcal{P} = \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{I} \\ \mathcal{P}_{ij} \end{array} \right.$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | F_2 | \Psi \rangle &= N! \langle \Psi_H | F_2 \mathcal{A} | \Psi_H \rangle = \sum_{i>j}^N \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \langle \Psi_H | g_{ij} \mathcal{P} | \Psi_H \rangle \\ &= \sum_{i>j}^N \langle u_i(q_i) u_j(q_j) | g_{ij} (1 - \mathcal{P}_{ij}) | u_i(q_i) u_j(q_j) \rangle \equiv \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

Hem definit

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle u_i(q_1) u_j(q_2) | g_{12} | u_i(q_1) u_j(q_2) \rangle \text{ terme directe} \\ K_{ij} &= \langle u_i(q_1) u_j(q_2) | g_{12} | u_j(q_1) u_i(q_2) \rangle \text{ terme d'intercanvi} \end{aligned}$$

tenim que $J_{ij} = J_{ji}$ $K_{ij} = K_{ji}$

Energia total

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N I_i + \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

□ Les equations de Hartree-Fock

Minimitzarem $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N I_i + \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij})$

Tractament analític de les parts d'espí

$$I_i = \int d^3r u_i^*(\mathbf{r}) \left(-\nabla^2 - \frac{2Z}{r} \right) u_i(\mathbf{r}) \underbrace{\sum_{\eta} \chi_i^*(\eta) \chi_i(\eta)}_1$$

$$J_{ij} = \int d^3r_1 d^3r_2 u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\mathbf{r}_1) u_j(\mathbf{r}_2) \underbrace{\sum_{\eta_1 \eta_2} \chi_i^*(\eta_1) \chi_j^*(\eta_2) \chi_i(\eta_1) \chi_j(\eta_2)}_1$$

$$K_{ij} = \int d^3r_1 d^3r_2 u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_2) \underbrace{\sum_{\eta_1 \eta_2} \chi_i^*(\eta_1) \chi_j^*(\eta_2) \chi_j(\eta_1) \chi_i(\eta_2)}_{\delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \text{ Kronecker}}$$

$$i \equiv (n \ell m m_s)$$



$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3r u_i^*(\mathbf{r}) \left(-\nabla^2 - \frac{2Z}{r} \right) u_i(\mathbf{r}) + \sum_{i>j}^N \left[\int d^3r_1 d^3r_2 |u_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{2}{r_{12}} |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 \right. \\ \left. - \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int d^3r_1 d^3r_2 u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_2) \right]$$

Minimització amb lligam

$$u_i(\mathbf{r}_i) \rightarrow u_i(\mathbf{r}_i) + \delta u_i(\mathbf{r}_i) \quad \longrightarrow \quad \delta \left(\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle - \varepsilon_i \int d^3r_i |u_i(\mathbf{r}_i)|^2 \right) = 0$$

$$\int d^3r_1 \delta u_i^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \left(-\nabla_1^2 - \frac{2Z}{r_1} \right) u_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_{j \neq i}^N \int d^3r_2 u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\mathbf{r}_2) \right] u_i(\mathbf{r}_1) \right. \\ \left. - \sum_{j \neq i}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\int d^3r_2 u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\mathbf{r}_2) \right] u_j(\mathbf{r}_1) \right. \\ \left. - \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1) \right\} + \text{c.c.} = 0$$

□ Equacions de Hartree-Fock

orbital i al punt $\mathbf{r}_1$

$$\left(-\nabla_1^2 - \frac{2Z}{r_1}\right) u_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_{j \neq i}^N \int d^3 r_2 u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\mathbf{r}_2) \right] u_i(\mathbf{r}_1) - \sum_{j \neq i}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\int d^3 r_2 u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\mathbf{r}_2) \right] u_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1)$$

Podem afegir el terme amb $j = i$ als sumatoris ja que s'anul·len.

Finalment

$$-\nabla_1^2 u_i(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_1) + \int d^3 r_2 \Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1)$$

$$V(\mathbf{r}_1) = -\frac{2Z}{r_1} + \int d^3 r_2 \frac{2\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}$$

Potencial local

$$\Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\mathbf{r}_1)$$

Potencial no local

$$\text{simetria } \Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Gamma_{m_{s_i}}^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

El teorema de Koopmans

De l'equació de HF

$$\left(-\nabla_1^2 - \frac{2Z}{r_1}\right) u_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_{j=1}^N \int d^3r_2 u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_j(\mathbf{r}_2) \right] u_i(\mathbf{r}_1) - \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\int d^3r_2 u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{2}{r_{12}} u_i(\mathbf{r}_2) \right] u_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1)$$

$$\varepsilon_i = I_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N I_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N I_i + 2 \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

O sigui:

$$E_N \equiv \sum_{i=1}^N I_i + \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Potencial de ionització de l'electró i

$$I_p^{(i)} \equiv E_{N-1}^* - E_N = - \left(I_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right) = -\varepsilon_i$$

Hem suposat que els orbitals no varien.

□ Ortogonalitat dels orbitals de Hartree-Fock

$$\langle u_j | u_i \rangle = \int d^3r u_j^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}) \sum_{\eta} \underbrace{\chi_j^*(\eta) \chi_i(\eta)}_{\text{part d'espí}} = \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int d^3r u_j^*(\mathbf{r}) u_i(\mathbf{r})$$

Si m_{s_i} i m_{s_j} són distints, els orbitals i i j són ortogonals per les parts d'espí.

Si m_{s_i} i m_{s_j} són iguals, les parts espacials són ortogonals per les equacions de HF. Demostració:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1) &= (-\nabla_1^2 + V(\mathbf{r}_1)) u_i(\mathbf{r}_1) + \int d^3r_2 \Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) \\ \varepsilon_j u_j^*(\mathbf{r}_1) &= (-\nabla_1^2 + V(\mathbf{r}_1)) u_j^*(\mathbf{r}_1) + \int d^3r_2 \Gamma_{m_{s_j}}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_j^*(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_i - \varepsilon_j) \int d^3r_1 u_j^*(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_1) &= \int d^3r_1 d^3r_2 u_j^*(\mathbf{r}_1) \Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) \\ &\quad - \int d^3r_1 d^3r_2 u_j^*(\mathbf{r}_2) \underbrace{\Gamma_{m_{s_j}}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}_{\Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)} u_i(\mathbf{r}_1) = 0 \end{aligned}$$

Resumint:

$$\begin{cases} \varepsilon_i \neq \varepsilon_j & \Rightarrow \int d^3r_1 u_j^*(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_1) = 0 \\ \varepsilon_i = \varepsilon_j & \Rightarrow m_{s_i} \neq m_{s_j} \quad \text{and/or} \quad m_i \neq m_j \quad (\text{ortogonals per espí o arm. esfèrics}) \end{cases}$$

El terme d'intercanvi

Si escrivim les equacions de HF en la forma

$$\left(-\nabla_1^2 - \frac{2Z}{r_1} + \int d^3r_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_x^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} \right) u_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1)$$

$\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_x^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ és la densitat efectiva amb la qual interactua
Coulombianament un electró que està al punt $\mathbf{r}_1$ de l'orbital i

$$\rho_x^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \frac{u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_2)}{u_i(\mathbf{r}_1)}$$

Densitat d'intercanvi

La densitat d'intercanvi es resta de la densitat real
L'electró 'veu un forat' a la densitat real, el forat de Fermi

Propietats de la densitat d'intercanvi:

$$\text{a)} \quad \int d^3r_2 \rho_x^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} 1 & \text{si } u_i \text{ es un orbital ocupat} \\ 0 & \text{si } u_i \text{ es un orbital buit} \end{cases}$$

El forat de Fermi resta una unitat de càrrega globalment per a orbitals ocupats.

$$\text{b)} \quad \rho_x^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \frac{u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_2)}{u_i(\mathbf{r}_1)}$$

Conté contribucions dels orbitals amb espí igual al de u_i

$$\text{c)} \quad \rho_x^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) |u_j^*(\mathbf{r}_1)|^2$$

Al punt $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1$ es resta tota la densitat d'espí m_{s_i}

Com que el forat de Fermi disminueix la repulsió, els orbitals de Hartree-Fock estaran més lligats que els de Hartree.

Les equacions radials de Hartree-Fock

Per àtoms de capa plena les parts angulars de les equacions de HF es poden eliminar analíticament, quedant les equacions per a les parts radials.

Densitat $\rho(r) = \sum_{j=1}^N |u_j(\mathbf{r})|^2 = \sum_{n_j \ell_j}^{\text{oc}} \frac{2(2\ell_j + 1)}{4\pi r^2} R_{n_j \ell_j}^2(r)$

Laplaciana $\nabla^2 \left(\frac{R_{n\ell}}{r} Y_{\ell m} \right) = Y_{\ell m} \frac{1}{r} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R_{n\ell}$

Equació de HF

$$\underbrace{-\nabla_1^2 u_i(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_1)u_i(\mathbf{r}_1)}_{\frac{Y_{\ell_i m_i}(\hat{r}_1)}{r_1} \left(-\frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{\ell_i(\ell_i+1)}{r_1^2} + V(r_1) \right) R_{n_i \ell_i}(r_1)} + \int d^3 r_2 \Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) = \underbrace{\varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1)}_{\varepsilon_{n_i \ell_i} \frac{Y_{\ell_i m_i}(\hat{r}_1)}{r_1} R_{n_i \ell_i}(r_1)}$$

Es simplificarà $\frac{Y_{\ell_i m_i}(\hat{r}_1)}{r_1} ?$

Exercici: demostrar que pel terme de potencial no local s'obté

$$\int d^3r_2 \Gamma_{m_{s_i}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) = -\frac{Y_{\ell_i m_i}(\hat{r}_1)}{r_1} \sum_{n_j \ell_j}^{\text{oc}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{2\ell_j + 1}{2\lambda + 1} C^2(\ell_i \ell_j \lambda | 000) \int dr_2 \left(R_{n_j \ell_j}(r_1) \frac{2r_{\leq}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} R_{n_j \ell_j}(r_2) \right) R_{n_i \ell_i}(r_2)$$

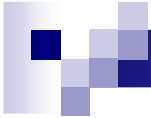
Les condicions del Clebsch-Gordan restringeixen la suma en λ 's $\left\{ \begin{array}{l} \lambda = |\ell_i - \ell_j|, \dots, \ell_i + \ell_j \\ \ell_i + \ell_j + \lambda \quad \text{parell} \end{array} \right.$

Finalment, les equacions radials de HF

$$\left[-\frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{r_1^2} + V(r_1) \right] R_{n_i \ell_i}(r_1) + \int_0^{\infty} dr_2 \Gamma_{\ell_i}(r_1, r_2) R_{n_i \ell_i}(r_2) = \varepsilon_{n_i \ell_i} R_{n_i \ell_i}(r_1)$$

$$V(r_1) = -\frac{2Z}{r_1} + \int d^3r_2 \frac{2\rho(r_2)}{r_{12}}$$

$$\Gamma_{\ell_i}(r_1, r_2) = -\sum_{n_j \ell_j}^{\text{oc}} \sum_{\lambda} \frac{2\ell_j + 1}{2\lambda + 1} C(\ell_i \ell_j \lambda | 000)^2 R_{n_j \ell_j}(r_1) \frac{2r_{\leq}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} R_{n_j \ell_j}(r_2)$$



□ L'aproximació d'omplenament uniforme

Mitjançant els factors d'ocupació de capa $\mathcal{N}_{n\ell} \equiv \frac{N_{n\ell}}{2(2\ell + 1)}$

on $N_{n\ell}$ és el nombre d'electrons a la capa $n\ell$ podem fer la mitjana d'omplenament uniforme de totes les expressions que tenen sumes sobre capes

Per exemple, la densitat serà

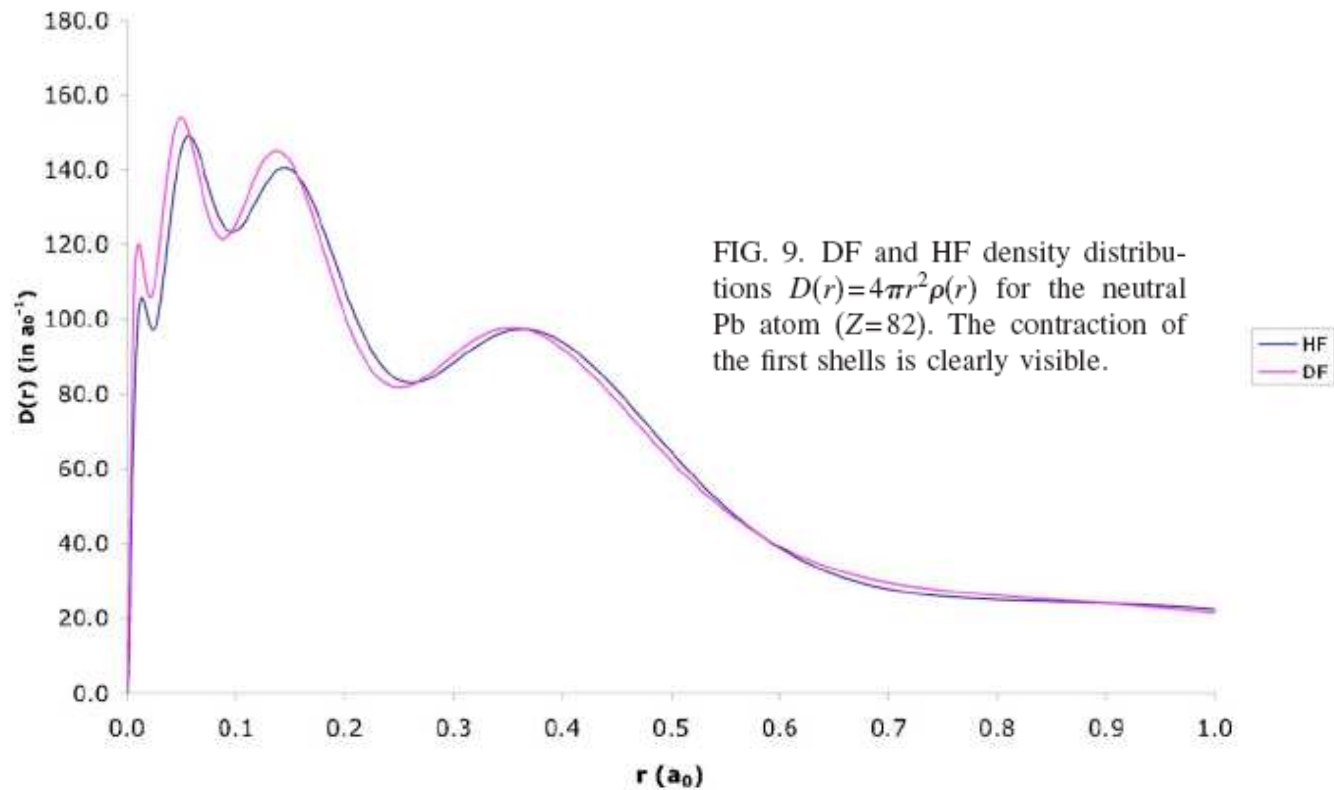
$$\rho(r) = \sum_{n\ell}^{\text{oc}} \mathcal{N}_{n\ell} \frac{2(2\ell_j + 1)}{4\pi r^2} R_{n_j \ell_j}^2(r)$$

Resultats

Calculs numèrics de densitats atòmiques autoconsistents

Charlotte Froese-Fisher

HF applet a <http://atoms.vuse.vanderbilt.edu/hf.html>



Energies de correlació

HF reproduïx

- ❑ energies totals a menys de 1%
- ❑ l'ordenament de nivells de la taula periòdica
- ❑ oscil.lacions dels potencials de ionització
- ❑ és la referència per definir “l'energia de correlació”

$$\begin{aligned}E_{\text{exact}} &= E_{HF} + E_{\text{corr}} \\E_{\text{corr}} &= E_{\text{exact}} - E_{HF}\end{aligned}$$

Com que $E_{HF} > E_{\text{exact}} \Rightarrow E_{\text{corr}} < 0$

Energies de HF en au

	E_{HF}	E_{exact}	E_{corr}	$E_{\text{corr}}/E_{\text{exact}}$
He	-2.862	-2.904	-0.042	0.014
Be	-14.573	-14.667	-0.094	0.006
B ⁺	-24.238	-24.349	-0.111	0.005
Ne	-128.55	-128.93	-0.380	0.003



Energies d'extracció de Ag^+ (rydbergs)

	HF	Experiment
1s	1828	1879.7
2s	270	282.0
2p	251	260.1
		247.2
3s	52.2	53.4
3p	44.3	46.0
		43.6
3d	29.8	27.8
		27.4
4s	8.46	7.3
4p	5.82	5.8
		4.9
4d	1.69	1.57

Les propietats monoelectròniques van pitjor que les totals
HF no descriu les fragmentacions dels multiplets.

Més enllà de HF: mescla de configuracions
estats combinacions de determinants de Slater



Exercicis

4.1- Determinar l'equació diferencial que satisfà la part radial de l'orbital $1s$, $R_{10}(r)$, de l'He en els models de Hartree i de Hartree-Fock. Quina diferència entre les dues hi ha?

4.2- En segona quantització l'equació de Hartree-Fock per a l'orbital $|k\rangle$ s'escriu

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_n\right) |k\rangle + \sum_{\alpha} \left(\sum_{i=1}^N \langle \alpha i | g | k i \rangle - \langle \alpha i | g | i k \rangle \right) |\alpha\rangle = \varepsilon_k |k\rangle ,$$

on $V_n \equiv -Ze^2/r$ és el potencial nuclear, $g \equiv e^2/r_{12}$ és la interacció Coulombiana, l'índex α recorre tot el conjunt d'orbitals (ocupats i no ocupats) mentre que l'índex i es restringeix als ocupats. Demostrar que en base de posicions aquesta equació reproduïx l'obtinguda aquí.