משוואות Hartree-Fock - פיתוח

בשלב זה יש בידינו את כל הכלים בכדי להכיר ולפתח את משוואות הרטרי-פוק. נבצע זאת ע"י מינימיזציה של ביטוי האנרגיה לדטרמיננטה בודדת ביחס לספין-אורביטלים. בשלב הראשון לא נגביל את הספין-אורביטלים ונקבל משוואה כללית. מאוחר יותר נעבור לדון במקרה ה-restricted ונציג בבסיס שיתן משוואות אלגבריות אותן ניתן לפתור בקלות על המחשב.
בשלב הראשון, נדון בפיתוח המשוואה האינטגרו-דיפרנציאלית (269). לשם כך עלינו להכיר את הכלים המתמטיים של נגזרות פונקציונליות.

נגזרת פונקציונלית

חשוב מאוד גם ל-DFT!

בהינתן פונקציית נסיון כלשהי $\tilde{\Phi}$, ערך התצפית של ההמילטוניאן הינו מספר הניתן ע"י הביטוי:

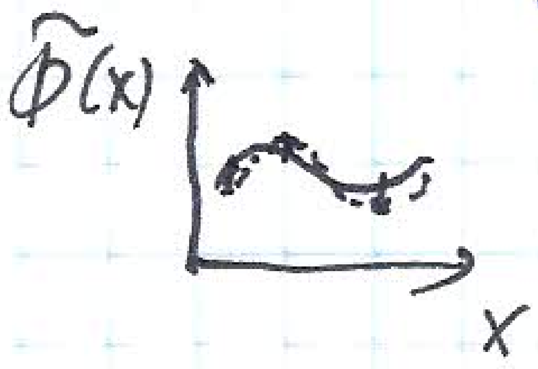
$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle \qquad (284)$$

"פונקציה של פונקציה"

$E[\tilde{\Phi}]$ הינו פונקציונל של $\tilde{\Phi}$ כיון שערכו תלוי בצורת הפונקציה $\tilde{\Phi}$ כולה ולא במשתנה כלשהו יחיד.

אם נשנה את הפונקציה $\tilde{\Phi}$, לדוגמא ע"י שינוי הפרמטרים בהם $\tilde{\Phi}$ תלויה נקבל:

$$\tilde{\Phi} \longrightarrow \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} \qquad (285)$$



ומכאן שהאנרגיה המתאימה היא:

$$E[\tilde{\Phi}+\delta\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi}+\delta\tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi}+\delta\tilde{\Phi} \rangle = E[\tilde{\Phi}] + \underbrace{\langle \delta\tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \delta\tilde{\Phi} \rangle}_{\delta E} + \langle \delta\tilde{\Phi} | \hat{H} | \delta\tilde{\Phi} \rangle = E[\tilde{\Phi}] + \delta E + \langle \delta\tilde{\Phi} | \hat{H} | \delta\tilde{\Phi} \rangle \qquad (286)$$

כאשר δE נקרא הנגזרת הראשונה של E ומכיל את כל האיברים הלינאריים, כלומר מסדר ראשון, בנגזרת $\delta\tilde{\Phi}$. ניתן להשתמש בסימן δ כמו אופרטור דיפרנציאלי ולרשום $\delta\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \delta\tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \delta\tilde{\Phi} \rangle$.

בשיטת הנגזרת אנו מחפשים $\tilde{\Phi}$ עבורה $E[\tilde{\Phi}]$ הינו מינימלי, כלומר אנו מחפשים $\tilde{\Phi}$ עבורה הנגזרת הראשונה של $E[\tilde{\Phi}]$ מתאפסת:

$$\delta E = 0 \qquad (286)$$

כמובן שתנאי זה מבטיח רק סטציונריות אך בד"כ הנקודה הסטציונרית
תהיה גם מינימום לערך של הפונקציונאל.

נדגים את שיטת הוריאציה (הפונקציונלית) ע"י פיתוח מחדש של משוואות הע"ע המטריציוניות
המתקבלות משיטת הוריאציה הלינארית שהזכרנו בעבר:

בהינתן פונקצית וריאציה לינארית מהצורה:

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_i |\psi_i\rangle \qquad (287)$$

אורביטלות מולקולריות מרחביות.

אורביטלי הבסיס

אנו רוצים למצער את ערך התצפית של האנרגיה:

$$E = \langle\tilde{\Phi}|\hat{H}|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle \qquad (288)$$

תחת הדרישה שהפונקציות (נשארות) מנורמלות:

$$\langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle - 1 = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle = 0 \qquad (289)$$

נשתמש שוב בשיטת כופלי לגרנז' בכדי למצער את הלגרנז'יאן הבא ביחס למקדמים c_i:

$$\mathcal{L} = \langle\tilde{\Phi}|\hat{H}|\tilde{\Phi}\rangle - E\left(\langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle - 1\right) =$$

$$= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle - E\left(\sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle - 1\right) \qquad (290)$$

כאשר E הוא כופל לגרנז'. כעת הוריאציה הראשונה של הלגרנז'יאן הנה:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{i,j} \delta c_i^* c_j \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle - E\sum_{i,j} \delta c_i^* c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle +$$

$$+ \sum_{i,j} c_i^* \delta c_j \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle - E\sum_{i,j} c_i^* \delta c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle = 0 \qquad (291)$$

כאשר השתמשנו בעובדה כי וריאציה של מכפלה נותנת ע"י: $\delta(c_i^* c_j) = \delta c_i^* c_j + c_i^* \delta c_j$

בדומה לנגזרת של מכפלת פונקציות. $(c_i^* + \delta c_i^*)\cdot(c_j + \delta c_j) = c_i^* c_j + \underbrace{\delta c_i^* c_j + c_i^* \delta c_j}_{\text{וריאציה ראשונה}} + \delta c_i^* \delta c_j$

בשני האיברים האחרונים נחליף את אינדקסי הסכימה ונקבל:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{i,j} \delta c_i^* c_j \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle - E\sum_{i,j} \delta c_i^* c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle +$$

$$+ \sum_{i,j} \delta c_i c_j^* \underbrace{\langle\psi_j|\hat{H}|\psi_i\rangle}_{\langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle^*} - E\sum_{i,j} \delta c_i c_j^* \underbrace{\langle\psi_j|\psi_i\rangle}_{\langle\psi_i|\psi_j\rangle^*} =$$

$$= \sum_{i} \delta c_i^* \left[\sum_j \hat{H}_{ij} c_j - E S_{ij} c_j \right] + c.c. = 0$$

כאשר $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$; $S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$

כי הבסיס אינו בהכרח אורתונורמלי.

כיוון ש-δc_i^* ו-δc_i הינם אורתוגונליים אז נדרוש מכל איבר בנפרד להתאפס כך ש:

$$\sum_j H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j \Rightarrow \hat{H}\vec{c} = E\hat{S}\vec{c} \qquad (292)$$

זו תוצאה זהה לזו שקיבלנו במשוואה (115) פרט לכך שכעת הבסיס אינו בהכרח אורתונורמלי $\hat{S} \neq \hat{1}$ ~~...~~ הפתרון אינו בהכרח ממשי.

מכיוון ששיטת הוריאציה הפונקציונלית מובילה לתוצאות זהות לאלו המתקבלות מגזירה ביחס ~~...~~ לקבועי הפיתוח.

שיטת הוריאציה הפונקציונלית היא טכניקה כללית יותר ואותה נשתמש בה כדי לפתח משוואות HF.

מינימיזציה של התוחלת של דטרמיננטת סלייטר בודדת.

בהינתן דטרמיננטה יחידה מנורמלת $|\psi_0\rangle = |\chi_a \chi_b \cdots \chi_n \chi_m \cdots \chi_N\rangle$ התוחלת האנרגיה $E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ היא פונקציונל של הספין-אורביטלים $\{\chi_a\}$. בכדי לקבל את משוואות HF עלינו למזער את $E_0[\{\chi_a\}]$ ביחס לספין-אורביטלים, תחת הדרישה שהספין אורביטלים (ולכן גם הדטרמיננטה כולה - כפי שהראינו בעבר) תשארנה אורתונורמליות:

$$\int d\vec{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = [a|b] = \delta_{ab} \qquad (293)$$

כלומר עלינו לשמר מגבלה לפיה:

$$[a|b] - \delta_{ab} = 0 \qquad (294)$$

מכיוון שהלגרנז'יאן אותו נבנה הוא מהצורה הבאה:

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^{N} \sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} \left([a|b] - \delta_{ab} \right) \qquad (295)$$

כאשר E_0 הינו ערך התצפית של ההמילטוניאן סביב דטרמיננטת סלייטר $|\psi_0\rangle$ אותה כתבנו בעבר:

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^{N} [a|\hat{h}|a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N} \sum_{b=1}^{N} [aa|bb] - [ab|ba] \qquad (296)$$

המקדמים ε_{ba} מהווים מטריצה של כופלי לגרנז'. כדי ש- $\mathcal{L}$ ממשי

ו $[a|b]=[b|a]^*$ מתקיים כי (משוואה 295):

הצמדה של משוואה (295):

$$\mathcal{L}^*[\{\chi_a\}]=E_0^*[\{\chi_a\}]-\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}^*\left([a|b]^*-\delta_{ab}\right)$$

החלפת אינדקסים:

$$\Rightarrow \mathcal{L}[\{\chi_a\}]=E_0[\{\chi_a\}]-\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ab}^*\left([b|a]^*-\delta_{ba}\right)$$

$$\Rightarrow \mathcal{L}[\{\chi_a\}]=E_0[\{\chi_a\}]-\sum_{a,b}\varepsilon_{ab}^*\left([a|b]-\delta_{ab}\right) \qquad (297)$$

כדי נחסר את (297) מ- (295) ונקבל:

$$0=-\sum_{a,b}\left(\varepsilon_{ba}-\varepsilon_{ab}^*\right)\left([a|b]-\delta_{ab}\right)$$

ומכאן שחייב להתקיים לכל a,b כלשהם בנפרד:

$$\varepsilon_{ab}=\varepsilon_{ba}^* \qquad (298)$$

כלומר ε_{ab} הוא אלמנט של מטריצה הרמיטית.

מינימיזציה של האנרגיה תחת אילוצי הנורמול היא אקוויוולנטית למינימיזציה של $\mathcal{L}$. על כן אנו משנים את הספין-אורביטלים באופן אינפיניטסימלי

$$\chi_a\rightarrow\chi_a+\delta\chi_a \qquad (299)$$

ונשווה את הווריאציה הראשונה של $\mathcal{L}$ לאפס:

$$\delta\mathcal{L}=\underset{①}{\delta E_0}-\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}\underset{②}{\delta[a|b]}=0 \qquad (300)$$

<u>נתבונן תחילה באיבר השני:</u>

$$②=\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}\,\delta[a|b]=\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}\left([\delta\chi_a|\chi_b]+[\chi_a|\delta\chi_b]\right)=$$

*החלפת אינדקסים בסכום השני:

$$=\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b]+\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ab}[\chi_b|\delta\chi_a]\overset{(298)}{=}$$

$$=\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b]+\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}^*[\delta\chi_a|\chi_b]^*=$$

$$=\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b]+c.c. \qquad (301)$$

באופן דומה נטפל בפיתוח עבור δE_0 (האיבר הראשון):

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^{N} [\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_a] + \sum_{a=1}^{N} [\chi_a|\hat{h}|\delta\chi_a] + \quad \text{I}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big\{[\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\delta\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\delta\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\chi_b\delta\chi_b]\Big\} - \quad \text{II}$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big\{[\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\delta\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\delta\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\chi_b\delta\chi_a]\Big\} \quad \text{III}$$

נתבונן תחילה על (I):

$$\text{I} = \sum_{a=1}^{N}\Big\{[\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_a] + [\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_a]^*\Big\} = \sum_{a=1}^{N}[\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_a] + c.c.$$

כעת נתבונן על (II):

$$\cancel{\text{II} = \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\Big\{[\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b]}$$

$$[\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \delta\chi_a^*(1)\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\chi_b(2)$$

$$[\chi_a\delta\chi_a|\chi_b\chi_b] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_a^*(1)\delta\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\chi_b(2) =$$

$$= \Big[\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \delta\chi_a^*(1)\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\chi_b(2)\Big]^* = [\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b]^*$$

$$[\chi_a\chi_a|\delta\chi_b\chi_b] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_a^*(1)\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\delta\chi_b^*(2)\chi_b(2) =$$

$$\underset{1\leftrightarrow 2}{=} \int d\vec{x}_2 d\vec{x}_1\, \chi_a^*(2)\chi_a(2)\frac{1}{r_{21}}\delta\chi_b^*(1)\chi_b(2) =$$

$$= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \delta\chi_b^*(1)\chi_b(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a^*(2)\chi_a(2) = [\delta bb|aa] = [\delta\chi_b\chi_b|\chi_a\chi_a]$$

$$[\chi_a\chi_a|\chi_b\delta\chi_b] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_a^*(1)\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\delta\chi_b(2) =$$

$$\underset{1\leftrightarrow 2}{=} \int d\vec{x}_2 d\vec{x}_1\, \chi_a^*(2)\chi_a(2)\frac{1}{r_{21}}\chi_b^*(1)\delta\chi_b(1) =$$

$$= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \chi_b^*(1)\delta\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_a^*(2)\chi_a(2) =$$

$$= \Big[\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\, \delta\chi_b^*(1)\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_a^*(2)\chi_a(2)\Big]^* = [\delta\chi_b\chi_b|\chi_a\chi_a]^*$$

נציב כל צורות ב-(II) ונקבל:

$$\text{(II)} = \frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b]^*\right\} + \frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta\chi_b\chi_b|\chi_a\chi_a] + [\delta\chi_b\chi_b|\chi_a\chi_a]^*\right\} =$$

נחליף אינדקסי סכימה בסכום השני ונקבל:

$$= \frac{1}{2}\sum_{a,b}\left\{[\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + c.c.\right\} + \frac{1}{2}\sum_{b,a}\left\{[\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + c.c.\right\} =$$

$$= \sum_{a,b}[\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + c.c.$$

עבור איבר (III) ניתן לפתח באופן דומה:

א' $[\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \delta\chi_a^*(1)\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\chi_a(2)$

ב' $[\chi_a\delta\chi_b|\chi_b\chi_a] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \chi_a^*(1)\delta\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\chi_a(2) =$

$$= \left[\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \delta\chi_b^*(1)\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_a^*(2)\chi_b(2)\right]^* = [\delta\chi_b\chi_a|\chi_a\chi_b]^*$$

ג' $[\chi_a\chi_b|\delta\chi_b\chi_a] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \chi_a^*(1)\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\delta\chi_b^*(2)\chi_a(2) =$

$$\underset{1\leftrightarrow 2}{=} \int d\vec{x}_2 d\vec{x}_1\ \chi_a^*(2)\chi_b(2)\frac{1}{r_{21}}\delta\chi_b^*(1)\chi_a(1) =$$

$$= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \delta\chi_b^*(1)\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_a^*(2)\chi_b(1) = [\delta\chi_b\chi_a|\chi_a\chi_b]$$

ד' $[\chi_a\chi_b|\chi_b\delta\chi_a] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \chi_a^*(1)\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\delta\chi_a(2) =$

$$\underset{1\leftrightarrow 2}{=} \int d\vec{x}_2 d\vec{x}_1\ \chi_a^*(2)\chi_b(2)\frac{1}{r_{21}}\chi_b^*(1)\delta\chi_a(1) =$$

$$= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \chi_b^*(1)\delta\chi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_a^*(2)\chi_b(2) =$$

$$= \left[\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\ \delta\chi_a^*(1)\chi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_b^*(2)\chi_a(2)\right]^* = [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]^*$$

נציב כעת את כל האיברים ב-(III) ונקבל:

$$\text{(III)} = -\frac{1}{2}\sum_{a,b}\Big(\underset{\text{א'}}{[\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]} + \underset{\text{ד'}}{[\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]^*}\Big) - \frac{1}{2}\sum_{a,b}\Big(\underset{\text{ג'}}{[\delta\chi_b\chi_a|\chi_a\chi_b]} + \underset{\text{ב'}}{[\delta\chi_b\chi_a|\chi_a\chi_b]^*}\Big)$$

נחליף אינדקסי סכימה באיבר השני ונקבל:

$$= -\frac{1}{2}\sum_{a,b}[\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + c.c. - \frac{1}{2}\sum_{a,b}[\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + c.c. =$$

$$= -\sum_{a,b} [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + c.c.$$

נאסוף כעת את שלושת האיברים ונקבל כי:

$$① = \delta E_0 = \sum_{a=1}^{N} [\delta\chi_a|\hat h|\chi_a] + \sum_{a,b=1}^{N\,N}\left([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]\right) + c.c. \qquad (302)$$

משוואה (301)

וביחד עם תרומה ② נקבל עבור הווריאציה הראשונה של הלגרנז'יאן את הביטוי הבא:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{a=1}^{N} [\delta\chi_a|\hat h|\chi_a] + \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\left([\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a]\right) -$$
$$- \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N} \varepsilon_{ba} [\delta\chi_a|\chi_b] + c.c. = 0 \qquad (303)$$

נרשום כעת את האינטגרלים במפורש:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{a=1}^{N} \int d\vec{x}_1\, \delta\chi_a^*(1)\Big[\hat h(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^{N}\left(\int d\vec{x}_2\, \chi_b^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(2)\right)\chi_a(1) - \qquad (304)$$
$$- \sum_{b=1}^{N}\left(\int d\vec{x}_2\, \chi_b^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(2)\right)\chi_b(1) - \sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}\chi_b(1)\Big] + c.c. = 0$$

ובהשתמש בהגדרות עבור האופרטור קולומבי ואופרטור השחלוף נקבל:
משוואות (273) ו-(275)

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{a=1}^{N} \int d\vec{x}_1\, \delta\chi_a^*(1)\left\{\hat h(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^{N}\left[\hat J_b(1) - \hat K_b(1)\right]\chi_a(1) - \sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}\chi_b(1)\right\} + c.c. = 0 \qquad (305)$$

כיוון ש-$\delta\chi_a^*$ הינו ארביטררי נדרוש כי הביטוי בסוגריים המסולסלים יתאפס זהותית, כלומר:

$$\left\{\hat h(1) + \sum_{b=1}^{N}\left[\hat J_b(1) - \hat K_b(1)\right]\right\}\chi_a(1) = \sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}\chi_b(1) \quad ; \; a = 1,2,\dots,N \qquad (306)$$

הביטוי בסוגריים המסולסלים הוא אופרטור Fock אשר הוגדר במשוואה (280) $\hat f(1)$

ולכן קיבלנו כמתבקש:

$$\hat f(1)|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^{N}\varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle \qquad (307)$$

משוואה זו דומה למשוואה (279) אולם נבדלת ממנה בחלק הימני והמשוואה

מהגדרה של משוואות ערך-עצמי להיות רגילות. הסיבה לכך היא שעבור כל דטרמיננטה

בעצם יחידה קיימת משפחה בה ניתן לערבב את האורביטלים המרכיבים אותה $\{\chi_a\}$