

Pablo Alcain  
pabloalcain@gmail.com

## Estructura de la Materia 3

Solución de problemas de  
muchos cuerpos: Aproximación  
de Hartree-Fock

# Un problema cualquiera de MB

2 partículas (“fermiones” sin spin)

3 estados espaciales:  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$

Necesitamos una **base**

$$\begin{array}{c} |a\rangle \\ |b\rangle \\ |c\rangle \end{array} \otimes \begin{array}{c} |a\rangle \\ |b\rangle \\ |c\rangle \end{array} \left\{ \begin{array}{ccc} |aa\rangle & |ab\rangle & |ac\rangle \\ |ba\rangle & |bb\rangle & |bc\rangle \\ |ca\rangle & |cb\rangle & |cc\rangle \end{array} \right.$$

# Un problema cualquiera de MB

2 partículas (“fermiones” sin spin)

3 estados espaciales:  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$

Necesitamos una **base mejor**

$$\begin{array}{c} |a\rangle \\ |b\rangle \\ |c\rangle \end{array} \otimes \begin{array}{c} |a\rangle \\ |b\rangle \\ |c\rangle \end{array} \left\{ \begin{array}{l} |ab\rangle^{\text{DS}}, |ac\rangle^{\text{DS}}, |bc\rangle^{\text{DS}} \end{array} \right.$$

# Un problema cualquiera de MB: Con base

2 partículas (“fermiones” sin spin)

$$|ab\rangle^{\text{DS}}, |ac\rangle^{\text{DS}}, |bc\rangle^{\text{DS}}$$

3 estados espaciales:  $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$

Cómo lo resuelvo?

$$\langle ab|\mathcal{H}|ab\rangle, \langle ab|\mathcal{H}|ac\rangle, \langle ab|\mathcal{H}|bc\rangle \dots$$

Diagonalizo, y listo!

# Entonces MB es súper fácil!

Vamos a un caso más real...

Molécula de benceno:  $C_6H_6$

Carbono (6 e):  $1s^2 2s^2 2p^2$

3 orbitales espaciales

Hidrógeno (2 e):  $1s^2$

1 orbital espacial

# Entonces MB es súper fácil!

Vamos a un caso más real...

Molécula de benceno:  $C_6H_6$

Carbono (6 e):  $1s^2 2s^2 2p^6$

5 orbitales espaciales

Hidrógeno (2 e):  $1s^2$

1 orbital espacial

# Entonces MB es súper fácil!

Vamos a un caso más real...

Molécula de benceno:  $C_6H_6$

Carbono (6 e):  $1s^2 2s^2 2p^6$

5 orbitales espaciales

Hidrógeno (2 e):  $1s^2$

1 orbital espacial

36 orbitales espaciales, 24 pares de electrones

# Entonces MB es súper fácil!

Vamos a un caso más real...

Molécula de benceno:  $C_6H_6$

Carbono (6 e):  $1s^2 2s^2 2p^6$

5 orbitales espaciales

Hidrógeno (2 e):  $1s^2$

1 orbital espacial

36 orbitales espaciales, 24 pares de electrones

$$\binom{36}{24} \approx 10^9$$

La matriz es de 1  
millón de terabytes

# Entonces MB es súper fácil!

Vamos a un caso más real...

Molécula de benceno:  $C_6H_6$

Carbono (6 e):  $1s^2 2s^2 2p^6$

5 orbitales espaciales

Hidrógeno (2 e):  $1s^2$

1 orbital espacial

36 orbitales espaciales, 24 pares de electrones

$$\binom{36}{24} \approx 10^9$$

La matriz es de 1  
millón de terabytes

y con *capa cerrada*,  
y muy pocos orbitales!

Estamos perdirijidillos?



Reacciona, reacciona ya!



# Hartree-Fock

Supongamos un problema con  $N$  electrones y  $K$  orbitales

Siempre que no sabemos qué hacer, qué hacemos?

# Hartree-Fock

Supongamos un problema con  $N$  electrones y  $K$  orbitales

Siempre que no sabemos qué hacer, qué hacemos?

## Campo Medio

Campo medio: me centro en una sola partícula, y todas las demás hacen efecto sobre ella en promedio. Luego la solución es la unión de las soluciones de todas las partículas

# Hartree-Fock

Supongamos un problema con  $N$  electrones y  $K$  orbitales

Siempre que no sabemos qué hacer, qué hacemos?

## Campo Medio

Campo medio: me centro en una sola partícula, y todas las demás hacen efecto sobre ella en promedio. Luego la solución es la unión de las soluciones de todas las partículas (piensen Ising en Mecánica Estadística)

## Campo Medio

Lo vamos a modificar ligeramente (ahora *sabemos* que no todas las partículas van a ser iguales)

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}|\chi_i\rangle = \epsilon_i|\chi_i\rangle \quad i \in \{1, \dots, N\}$$

# Hartree-Fock

Problema... el Hamiltoniano depende de la solución

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^i(\{|\chi_j\rangle\}) |\chi_i\rangle = \epsilon_i |\chi_i\rangle$$

El problema es muy similar, en muchos aspectos, a Gauss-Seidel/Jacobi, pero lo construimos al revés

# Hartree-Fock

**Problema... el Hamiltoniano depende de la solución**

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^i(\{|\chi_j\rangle\}) |\chi_i\rangle = \epsilon_i |\chi_i\rangle$$

El problema es muy similar, en muchos aspectos, a Gauss-Seidel/Jacobi, pero lo construimos al revés

**Solución! Resolvemos de forma iterativa**

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^i(\{|\chi_j^{(k)}\rangle\}) |\chi_i^{(k+1)}\rangle = \epsilon_i |\chi_i^{(k+1)}\rangle$$



# Hartree-Fock

Hagámoslo para un átomo neutro con 4 electrones, con base  $1s^2, 2s^2, 2p^6$

1. Hacemos una propuesta inicial de orbitales ( $k=0$ )

# Hartree-Fock

Hagámoslo para un átomo neutro con 4 electrones, con base  $1s^2, 2s^2, 2p^6$

1. Hacemos una propuesta inicial de orbitales ( $k=0$ )
2. Ocupamos los 4 de menor valor de expectación del hamiltoniano

$$\begin{aligned} |\chi_1^{(0)}\rangle &= |1s \uparrow\rangle \\ |\chi_2^{(0)}\rangle &= |1s \downarrow\rangle \\ |\chi_3^{(0)}\rangle &= |2s \uparrow\rangle \\ |\chi_4^{(0)}\rangle &= |2s \downarrow\rangle \\ |\chi_5^{(0)}\rangle &= |2px \uparrow\rangle \\ |\chi_6^{(0)}\rangle &= |2px \downarrow\rangle \\ &\dots \end{aligned}$$



# Hartree-Fock

Hagámoslo para un átomo neutro con 4 electrones, con base  $1s^2, 2s^2, 2p^6$

1. Hacemos una propuesta inicial de orbitales ( $k=0$ )

$$|\chi_1^{(0)}\rangle = |1s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_2^{(0)}\rangle = |1s \downarrow\rangle$$

2. Ocupamos los 4 de menor valor de expectación del hamiltoniano

$$|\chi_3^{(0)}\rangle = |2s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_4^{(0)}\rangle = |2s \downarrow\rangle$$

3. Calculamos el Hamiltoniano efectivo a orden  $k$

$$|\chi_5^{(0)}\rangle = |2p_x \uparrow\rangle$$

$$|\chi_6^{(0)}\rangle = |2p_x \downarrow\rangle$$

...



# Hartree-Fock

Hagámoslo para un átomo neutro con 4 electrones, con base  $1s^2, 2s^2, 2p^6$

1. Hacemos una propuesta inicial de orbitales ( $k=0$ )

$$|\chi_1^{(0)}\rangle = |1s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_2^{(0)}\rangle = |1s \downarrow\rangle$$

2. Ocupamos los 4 de menor valor de expectación del hamiltoniano

$$|\chi_3^{(0)}\rangle = |2s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_4^{(0)}\rangle = |2s \downarrow\rangle$$

3. Calculamos el Hamiltoniano efectivo a orden  $k$

$$|\chi_5^{(0)}\rangle = |2p_x \uparrow\rangle$$

$$|\chi_6^{(0)}\rangle = |2p_x \downarrow\rangle$$

...

4. Diagonalizamos

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^i(\{|\chi_j^{(k)}\rangle\}) |\chi_i^{(k+1)}\rangle = \epsilon_i |\chi_i^{(k+1)}\rangle$$



# Hartree-Fock

Hagámoslo para un átomo neutro con 4 electrones, con base  $1s^2, 2s^2, 2p^6$

1. Hacemos una propuesta inicial de orbitales ( $k=0$ )

$$|\chi_1^{(0)}\rangle = |1s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_2^{(0)}\rangle = |1s \downarrow\rangle$$

2. Ocupamos los 4 de menor valor de expectación del hamiltoniano

$$|\chi_3^{(0)}\rangle = |2s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_4^{(0)}\rangle = |2s \downarrow\rangle$$

3. Calculamos el Hamiltoniano efectivo a orden  $k$

$$|\chi_5^{(0)}\rangle = |2p_x \uparrow\rangle$$

$$|\chi_6^{(0)}\rangle = |2p_x \downarrow\rangle$$

4. Diagonalizamos

...

$k = k + 1$

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^i(\{|\chi_j^{(k)}\rangle\}) |\chi_i^{(k+1)}\rangle = \epsilon_i |\chi_i^{(k+1)}\rangle$$



# Hartree-Fock

Hagámoslo para un átomo neutro con 4 electrones, con base  $1s^2, 2s^2, 2p^6$

1. Hacemos una propuesta inicial de orbitales ( $k=0$ )

$$|\chi_1^{(0)}\rangle = |1s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_2^{(0)}\rangle = |1s \downarrow\rangle$$

2. Ocupamos los 4 de menor valor de expectación del hamiltoniano

$$|\chi_3^{(0)}\rangle = |2s \uparrow\rangle$$

$$|\chi_4^{(0)}\rangle = |2s \downarrow\rangle$$

3. Calculamos el Hamiltoniano efectivo a orden  $k$

$$|\chi_5^{(0)}\rangle = |2p_x \uparrow\rangle$$

$$|\chi_6^{(0)}\rangle = |2p_x \downarrow\rangle$$

4. Diagonalizamos

...

**$k = k + 1$**

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^i(\{|\chi_j^{(k)}\rangle\}) |\chi_i^{(k+1)}\rangle = \epsilon_i |\chi_i^{(k+1)}\rangle$$

↓ Se cumple una condición

5. Ordenamos todos los orbitales en uno solo (Slater)



# Para notar

1. Los orbitales que salen ya no son los del hidrógenoide
2. Cada orbital tiene como energía la que sale del Hamiltoniano efectivo, *pero* la energía total no es la suma de las energías
3. Hay que diagonalizar *todos* los orbitales, no sólo los ocupados...
4. ...pero sólo los ocupados son los que afectan al Hamiltoniano efectivo
5. Los orbitales siguen siendo ortogonales

# El programa

<https://github.com/pabloalcain/hartree-fock>

The screenshot shows the GitHub interface for the repository 'pabloalcain/hartree-fock'. At the top, there is a search bar for 'This repository' and navigation links for 'Pull requests', 'Issues', and 'Gist'. The repository name is displayed in blue, with 'Unwatch', 'Star', and 'Fork' buttons to its right. Below this is a navigation bar with 'Code', 'Issues', 'Pull requests', 'Wiki', 'Pulse', 'Graphs', and 'Settings' tabs. The main heading reads 'Hartree-Fock Johnson program wrapped to python — Edit'. A summary bar shows '8 commits', '1 branch', '0 releases', and '1 contributor'. Below this is a toolbar with 'New pull request', 'New file', 'Upload files', 'Find file', 'SSH', and 'Download ZIP' buttons. The 'Download ZIP' button is highlighted with an orange border. The commit history section shows a list of files and their commit messages, with the latest commit being 'Added README' by pabloalcain 2 hours ago.

This repository Search

Pull requests Issues Gist

pabloalcain / hartree-fock

Unwatch 1 Star 0 Fork 0

Code Issues 0 Pull requests 0 Wiki Pulse Graphs Settings

Hartree-Fock Johnson program wrapped to python — Edit

8 commits 1 branch 0 releases 1 contributor

Branch: master New pull request

New file Upload files Find file SSH git@github.com:pabloalcain/ Download ZIP

pabloalcain Added README Latest commit 6232a0d 2 hours ago

src	Added krypton test case working	2 hours ago
.gitignore	Initial commit with the source from johnsonAll	12 hours ago
README.md	Added README	2 hours ago
hartree_fock.py	Added krypton test case working	2 hours ago
krypton.py	Added krypton test case working	2 hours ago
test.py	Added krypton test case working	2 hours ago