HF Resumen

1) Aprendimos que pone 2 det. $\langle k|\hat{H}|L\rangle = \ldots$
y en el caso del mismo det $E_0 = \langle k|\hat{H}|k\rangle$

$$E_0 = \sum_{a=1}^{N} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a,b}^{N} \langle ab||ab\rangle \quad \circledast$$

2) variacional

- $$\mathcal{L} = E_0 - \sum_{\alpha\beta}^{N} \varepsilon_{\alpha\beta}\left(\langle\alpha|\beta\rangle - \delta_{\alpha\beta}\right)$$

inspirado en $\langle\tilde{\phi}|H|\tilde{\phi}\rangle - \varepsilon\left(\langle\tilde{\phi}|\tilde{\phi}\rangle - 1\right)$

3) Hacemos variaciones sobre $\mathcal{L}$

$$\delta\mathcal{L} = \overset{\circledast}{\overline{\delta E_0}} - \sum_a\sum_b \varepsilon_{ba}\,\delta\left(\langle a|b\rangle\right) = 0$$

- En E_0 va la energía exacta, con un solo det.

$$\delta\mathcal{L} = \sum_a^N \langle\delta a|h|a\rangle + \sum_{ab}^N \langle\delta a b|ab\rangle - \langle\delta a b|ba\rangle$$

$$- \varepsilon_{ba}\langle\delta a|b\rangle + CC = 0$$

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{a}^{N} \int d_1 \, \delta \chi_a^*(1) \Big\{ h(1)\chi_a(1) + \sum_{b}^{N} \Big[\big(J_b(1) - K_b(1) \big) \chi_a(1) - \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \Big] + cc \Big\} = 0$$

Esto debe suceder $\forall \chi_a$, pues son arbitrarios

$$\Rightarrow \underbrace{\Big[h(1) + \sum_{b}^{N} J_b(1) - K_b(1) \Big]}_{\hat{f}(1)} \chi_a(1) = \sum_{b}^{N} \varepsilon_{ba} \chi_b(1)$$

4) $$\hat{f}(1)\chi_a(1) = \sum_{b}^{N} \varepsilon_{ba} \chi_b(1)$$

diagonalizando se llega a que

$$\hat{f} | \phi_a \rangle = \varepsilon'_a | \phi_a \rangle \leftarrow \text{creedlo}$$

Hartree-Fock

Proponiendo como aprox. un det. Slater para la función de onda de N electrones

$$|\Psi_0\rangle = |a, b, c \dots\rangle$$

y haciendo variacional, surge el operador de Fock

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{b}^{occ} \left[J_b(i) - K_b(i) \right]$$

$$\hat{f}|\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle$$

$$\hat{h}(r) = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{A}^{NUC} \frac{-Z_A}{|\bar{r} - \bar{R}_A|}$$

$$\langle c|\hat{J}_\psi|d\rangle = \langle c\psi|d\psi\rangle$$

$$\langle c|\hat{K}_\psi|d\rangle = \langle c\psi|\psi d\rangle$$

La ecuación de HF $\hat{f}|m\rangle = \varepsilon_m|m\rangle$ es similar a una ecuación de autovalores donde $\hat{f} = \hat{f}(\phi_1 \dots \phi_M)$ depende de los estados $\{\phi_1 \dots \phi_M\}$.

Ecuación de HF

$\hat{f}|m\rangle = \varepsilon_m |m\rangle$ depende de los $|m\rangle$

Se resuelve de modo autoconsistente de modo que:

$|m\rangle_0 \to \hat{f}_0$ diagonalizando $\to \varepsilon_{m,1}, |m\rangle_1 \to \hat{f}_1$

(...)

La convergencia se puede medir de varias maneras: x ejemplo $\{\varepsilon_{mk} - \varepsilon_{mk-1} \Rightarrow 0\}$

una vez convergido

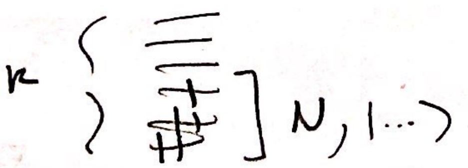
$$\varepsilon_a = \langle a|f|a\rangle + \sum_b^{occ} \left[\langle a|J_b|a\rangle - \langle a|K_b|a\rangle\right]$$

$$\equiv h_{aa} + \sum_b^{occ} \langle ab||ab\rangle$$

Por que dice "occ"?.

Para N electrones, si la base tiene $K > N_e$ estados.

resolver la ec. de HF me da los ϕ', ε convergidos con los que me armo el det. (N elementos) fund. uso los N de menor energía, esos son los "occ"



$$\hat{f}_{(1)}\chi_a(1) =$$

$$\underbrace{h(1)\,\chi_a(1)}_{A} + \overbrace{\sum_{b\neq a}\int d\bar{x}_2 \frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{12}}\chi_a(1)}^{B}$$

$$\overbrace{- \sum_{b\neq a}\int d\bar{x}_2 \frac{\chi_b(2)\,\chi_a(2)}{r_{12}}\chi_b(1)}^{C}$$

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad A: \text{núcleos}$$

operador de Fock

$$\left\{\hat{h}(1) + \sum_{b\neq a}\left[\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)\right]\right\}\chi_a(1) = \varepsilon_a\,\chi_a(1)$$

se puede ver que $\left[\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)\right]\chi_a(1) = 0$

puedo usar toda la sumatoria

$$f(i) = h(i) + \underbrace{\sum_b J_b(i) - K_b(i)}_{\substack{\text{potencial de HF} \\ v^{HF}}}$$

Scanned with CamScanner

Resumen

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + v^{HF}(i)$$

$$\hat{f}|\chi_2\rangle = \varepsilon_2|\chi_2\rangle$$

$$(\hat{f})_{ij} = \langle\chi_i|\hat{f}|\chi_j\rangle = \langle i|h|j\rangle + \sum_b^{occ} \langle ib||jb\rangle$$

$$y: \quad \varepsilon_i = \langle i|f|i\rangle = \langle i|h|i\rangle + \sum_b^{occ} \langle ib||ib\rangle$$

Scanned with CamScanner