

En la clase anterior...
 Método de Hartree-Fock

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$= \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

electrones: $1, \dots, N$

orbitales: $|\alpha\rangle, \dots, |\nu\rangle \quad \langle \lambda | \mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$

Base: ~~$|\alpha\rangle_1, |\alpha\rangle_2, \dots, |\alpha\rangle_N$~~
 ~~$|\beta\rangle_1, |\alpha\rangle_2, \dots, |\alpha\rangle_N$~~ por Pauli

$|\alpha\rangle_1, |\beta\rangle_2, \dots, |\nu\rangle_N$ y sus permutaciones

Determinante de Slater

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\alpha\rangle_1 & \dots & |\nu\rangle_1 \\ \vdots & & \vdots \\ |\alpha\rangle_N & \dots & |\nu\rangle_N \end{vmatrix}$$

$$E[|\phi\rangle] = \langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{\lambda} \underbrace{\langle \lambda | h | \lambda \rangle}_{\text{energía promedio de } e^- \text{ en orbital } \lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left(\underbrace{\langle \lambda \mu | \frac{1}{r_{12}} | \lambda \mu \rangle}_{\text{directo repulsión electrostática entre electrones en orbitales } \lambda \text{ y } \mu} - \underbrace{\langle \lambda \mu | \frac{1}{r_{12}} | \mu \lambda \rangle}_{\text{intercambio}} \right)$$

Queremos minimizar $E[|\phi\rangle]$ sujeto a N^2 restricciones

$$\langle \lambda | \mu \rangle = \delta_{\lambda \mu} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{multiplicador} \\ \text{de Lagrange} \end{array} \right.$$

$$\mathcal{L}[|\phi\rangle] = E[|\phi\rangle] - \sum_{\lambda, \mu} \epsilon_{\lambda \mu} (\langle \lambda | \mu \rangle - \delta_{\lambda \mu})$$

$$\delta \mathcal{L} = 0 \quad |\phi\rangle \rightarrow |\phi\rangle + |\delta\phi\rangle$$

Después de cuentas llegamos a las ecs. de Hartree-Fock

Eigenvalores de matriz de mult. de Lagrange

$$h|\lambda\rangle_1 + \left[\sum_{\mu=2}^N \langle \mu | \frac{1}{r_{12}} | \mu \rangle_2 \right] |\lambda\rangle_1 - \sum_{\mu} \left[\langle \mu | \frac{1}{r_{12}} | \lambda \rangle_2 | \mu \rangle_1 \right] = E_{\lambda} |\lambda\rangle_1$$

$$\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$$

• N ecuaciones integrodiferenciales acopladas no lineal.

• En la base de posición definimos potenciales efectivos.

$$\langle \vec{r} | \mu \rangle = u_{\mu}(\vec{r})$$

$$V^d(\vec{r}_1) = \sum_{\mu} \int u_{\mu}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\mu}(\vec{r}_2) d^3r_2 = \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\vec{r}_1)$$

$$V^{ex}(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) = \sum_{\mu} \left(\int u_{\mu}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} f(\vec{r}_2) d^3r_2 \right) u_{\mu}(\vec{r}_1) = \sum_{\mu} V_{\mu}^{ex}(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1)$$

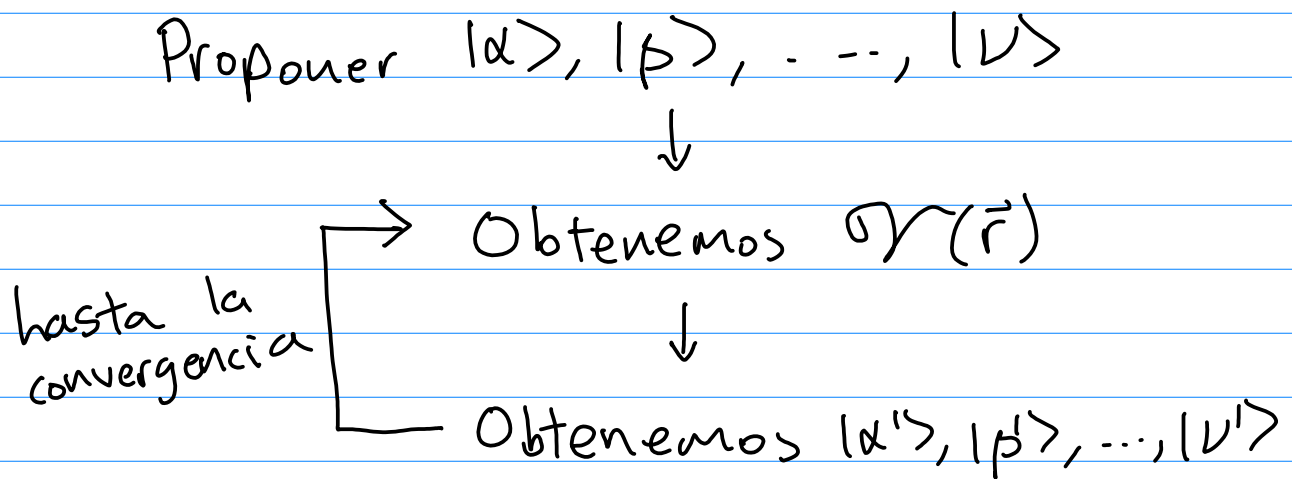
$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + V^d(\vec{r}_1) - V^{ex}(\vec{r}_1) \right] u_{\lambda}(\vec{r}_1) = E_{\lambda} u_{\lambda}(\vec{r}_1)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \mathcal{O}(\vec{r}) \right] u_{\lambda}(\vec{r}_1) = E_{\lambda} u_{\lambda}(\vec{r}_1)$$

Ojo: $\mathcal{V}(\vec{r})$ depende de todas las u_μ

Parece problema de eigenvalores pero no es.

Para encontrar la solución se procede iterativamente:



- El potencial $\mathcal{V}(\vec{r})$ es el mismo para todos los e^- .
- No hay "autorepulsión" pues $J_{\lambda\lambda} - K_{\lambda\lambda} = 0$

Propiedades de potenciales HF

Veamos que en átomos o iones con subcapas cerradas

$$\mathcal{V}(\vec{r}) = \mathcal{V}(r) \quad \left(\begin{array}{l} \text{potencial} \\ \text{central} \end{array} \right)$$

He, Li^+ , $\text{Be}_{1s^2 2s^2}$, Ne, ...

- Para llenar una subcapa es necesario que N sea par

- Los N orbitales ocupados tienen $N/2$ orbitales espaciales distintos. (Cada orbital espacial estará ocupado por dos electrones).

- Suponemos que los $N/2$ orbitales espaciales tienen la forma no las funciones hidrogenoide

$$u_{nlm}(\vec{r}) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Vemos que $\frac{z}{r}$ y a es central

$$V^d(\vec{r}) = V^d(r)$$

$$V^{ex}(\vec{r}) = V^{ex}(r)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{usando} \\ \sum_{m=-l}^l |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \\ \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) \end{array} \right\}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V^d(r) - V^{ex}(r) \right] P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r)$$

Para átomos o iones con subcapas incompletas $\mathcal{V}(\vec{r})$ ya no es central pero la desviación de la simetría esférica es usualmente pequeña.

1s²2s²

Ejemplo: Estado base de Berilio (Z=4, N=4)

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} |1s\uparrow\rangle_1 & |1s\downarrow\rangle_1 & |2s\uparrow\rangle_1 & |2s\downarrow\rangle_1 \\ |1s\uparrow\rangle_2 & |1s\downarrow\rangle_2 & |2s\uparrow\rangle_2 & |2s\downarrow\rangle_2 \\ |1s\uparrow\rangle_3 & |1s\downarrow\rangle_3 & |2s\uparrow\rangle_3 & |2s\downarrow\rangle_3 \\ |1s\uparrow\rangle_4 & |1s\downarrow\rangle_4 & |2s\uparrow\rangle_4 & |2s\downarrow\rangle_4 \end{vmatrix}$$

$$\mathcal{H} = -\frac{4}{r} + V_{1s\uparrow}^d + V_{1s\downarrow}^d + V_{2s\uparrow}^d + V_{2s\downarrow}^d - V_{1s\uparrow}^{ex} - V_{1s\downarrow}^{ex} - V_{2s\uparrow}^{ex} - V_{2s\downarrow}^{ex}$$

$$\langle \vec{r} | 1s \rangle = u_{1s}(\vec{r}) \quad \langle \vec{r} | 2s \rangle = u_{2s}(\vec{r})$$

$$\langle \vec{r} | 1s\uparrow \rangle = u_{1s}(\vec{r}) |\uparrow\rangle \quad \langle \vec{r} | 2s\uparrow \rangle = u_{2s}(\vec{r}) |\uparrow\rangle$$

$$\langle \vec{r} | 1s\downarrow \rangle = u_{1s}(\vec{r}) |\downarrow\rangle \quad \langle \vec{r} | 2s\downarrow \rangle = u_{2s}(\vec{r}) |\downarrow\rangle$$

$$(*) \begin{cases} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{4}{r} + V_{1s}^d(r) + 2V_{2s}^d(r) - V_{2s}^{ex} \right] u_{1s}(r) = E_{1s} u_{1s}(r) \\ \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{4}{r} + V_{2s}^d(r) + 2V_{1s}^d(r) - V_{1s}^{ex} \right] u_{2s}(r) = E_{2s} u_{2s}(r) \end{cases}$$

$$E_{1s} = E_{1s\uparrow} = E_{1s\downarrow}$$

$$E_{2s} = E_{2s\downarrow} = E_{2s\uparrow}$$

Salen varios eigenvalores en (*) pero los eigenvalores excitados no tienen sentido físico. Es necesario cambiar los orbitales propuestos y los potenciales resultantes para calcular estados excitados.

$$V_{ns}^d(r) = \int u_{ns}^*(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} u_{ns}(r') d^3r'$$

$$V_{ns}^{ex}(r) f(\vec{r}) = \left[\int u_{ns}^*(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} f(r') d^3r' \right] u_{ns}(r)$$