HOJA

FECHA

Serie 3

Aproximación de Hartree-Fock

1.

$$f_{ij} \equiv \langle \chi_i | f | \chi_j \rangle$$

$$f = h(1) + \sum_b \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)$$

$$\langle \chi_i | h(1) | \chi_j \rangle + \sum_b \langle \chi_i | \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) | \chi_j \rangle$$

$$f_{ij} = \langle i | h | j \rangle +$$

como $\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) = \int d\vec{x}_2 \, \chi_b^*(2) \, r_{12}^{-1} (1 - \mathcal{P}_{12}) \chi_b(2)$

luego

$$= \sum_b \left(\int d\vec{x}_2 \, \chi_i^*(1) \chi_b^*(2) \, r_{12}^{-1} \, \chi_b(2) \chi_j(1) - \int d\vec{x}_2 \, \chi_i^*(1) \chi_b^*(2) \, r_{12}^{-1} \, \chi_j(2) \chi_b(1) \right)$$

$$= \underbrace{\sum_b \int d\vec{x}_2 \, \chi_i^*(1) \chi_b^*(2) \, r_{12}^{-1} \, \chi_j(1) \chi_b(2)}_{\sum_b \langle ib | jb \rangle}$$

$$- \underbrace{\sum_b \int d\vec{x}_2 \, \chi_i^*(1) \chi_b^*(2) \, r_{12}^{-1} \, \chi_b(1) \chi_j(2)}_{\sum_b \langle ib | bj \rangle} \Rightarrow$$

$$\boxed{f_{ij} = \langle i | h | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle}$$

NOTA

HOJA

FECHA

3.

$$f(1) = h(1) + \sum_b \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)$$

$$f_{ij} = \langle i|h|j\rangle + \sum_b \langle ib||jb\rangle$$

$$f_{ji}^* = \underbrace{\langle j|h|i\rangle^*}_{Ⓐ} + \sum_b \underbrace{\langle jb||ib\rangle^*}_{Ⓑ} \Rightarrow$$

Ⓐ $$(\langle j|h|i\rangle)^* = \left(\int d\vec{x}_1\, \chi_j^*(\vec{x}_1)\, h(\vec{r}_1)\, \chi_i(\vec{x}_1)\right)^* = \int d\vec{x}_1\, \chi_i^*(\vec{x}_1)\, h(\vec{r}_1)\, \chi_j(\vec{x}_1)$$

$$= \langle i|h|j\rangle = \langle j|h|i\rangle^*$$

$$h^*(\vec{r}_1) = -\frac{\nabla_{r_1}^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} = h(\vec{r}_1) \quad \text{por ser hermítico}$$

Ⓑ $$\langle jb|ib\rangle^* - \langle jb|bi\rangle^* =$$

$$= \left(\iint d1d2\, \chi_j^*(1)\chi_b^*(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_i(1)\chi_b(2)\right)^* - \left(\iint d1d2\, \chi_j^*(1)\chi_b^*(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_b(1)\chi_i(2)\right)^*$$

$$= \iint d1d2\, \chi_j(1)\chi_b(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_i^*(1)\chi_b^*(2) - \iint d1d2\, \chi_j(1)\chi_b(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_b^*(1)\chi_i^*(2)$$

$$= \iint d1d2\, \chi_i^*(1)\chi_b^*(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_j(1)\chi_b(2) - \iint d1d2\, \chi_b^*(1)\chi_i^*(2)\, r_{12}^{-1}\, \chi_j(1)\chi_b(2)$$

$$= \langle ib|jb\rangle - \langle bi|jb\rangle$$

$$= \langle ib|jb\rangle - \langle ib|bj\rangle = \langle ib||jb\rangle$$

$$\langle jb||ib\rangle^* = \langle ib||jb\rangle \rightarrow$$

$$f_{ji}^* = \langle i|h|j\rangle + \sum_b \langle ib||jb\rangle = f_{ij} \Rightarrow$$

$$\boxed{f \text{ es hermítico}}$$

*Nota: la parte Ⓐ la probamos directamente desde el hecho de que $h(\vec{r}_1)$ es hermítico

4.

Quiero remover un electrón de χ_c y otro de χ_d $\rightarrow$

$$IP = {}^{N-2}E_{cd} - {}^{N}E_0$$

$$IP = \left({}^{N-1}E_c - {}^{N}E_0\right) + \left({}^{N-2}E_d - {}^{N-1}E_0\right)$$

tendrá N-1 términos

$$= -\langle c|h|c\rangle - \sum_b \langle cb||cb\rangle - \langle d|h|d\rangle - \sum_{\substack{b\neq d\\ \neq c}} \langle db||db\rangle$$

$$- \left(\sum_b \langle db||db\rangle - \langle dc||dc\rangle\right)$$

$$IP = \boxed{-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle dc||dc\rangle}$$

NOTA

5.

$$EA = {}^{N}E_0 - {}^{N+1}E^{r}$$

$$= \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N \langle ab||ab\rangle$$

$$- \left(\sum_a^{N+1} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_a^{N+1}\sum_b^{N+1} \langle ab||ab\rangle\right)$$

$$= \cancel{\sum_a^N \langle a|h|a\rangle} + \cancel{\frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N \langle ab||ab\rangle} - \cancel{\sum_a^N \langle a|h|a\rangle} - \langle r|h|r\rangle$$

$$- \cancel{\frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N \langle ab||ab\rangle} - \frac{1}{2}\sum_a^N \langle ar||ar\rangle - \frac{1}{2}\sum_b^N \langle rb||rb\rangle$$

$$\boxed{EA = -\langle r|h|r\rangle - \sum_a^N \langle ar||ar\rangle = -\varepsilon_r}$$

NOTA

HOJA

FECHA

7. $\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \sum_b \left(\mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i) \right) | \Psi_0 \rangle$

$$= \langle \Psi_0 | \mathcal{O}_2 | \Psi_0 \rangle - \sum_i^N \sum_b^N \langle \Psi_0 | \mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i) | \Psi_0 \rangle$$

$$\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle ij || ij \rangle$$

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle i | h | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \underbrace{\sum_a \langle a | h | a \rangle}_{\mathcal{O}_1} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle}_{\mathcal{O}_2}$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i^N f(i)$$

El operador de Fock es un $\mathcal{O}_1$, sea $\langle \Psi_0 | \mathcal{J}_b(i) | \Psi_0 \rangle$ con $\langle \chi_a | \mathcal{J}_b(i) | \chi_c \rangle = \langle ab | cb \rangle$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{J}_b(i) | \Psi_0 \rangle = \sum_b \sum_a \langle a | \mathcal{J}_b | a \rangle = \sum_{a,b} \langle ab | ab \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{K}_b(i) | \Psi_0 \rangle = \sum_b \sum_a \langle a | \mathcal{K}_b | a \rangle = \sum_{a,b} \langle ab | ba \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \mathcal{J}_b(i) - \mathcal{K}_b(i) | \Psi_0 \rangle = \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle \rightarrow$$

$$\boxed{\langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle ab || ab \rangle}$$

* Nota: Habría que probar bien que $\langle \Psi_0 | \mathcal{J}_b(i) | \Psi_0 \rangle = \sum_a \sum_b \langle a | \mathcal{J}_b | a \rangle$ usando $\langle \chi_a | \mathcal{J}_b(i) | \chi_a \rangle = \langle ab | ab \rangle$

NOTA

8.

ε_k ——— ψ_k

$\frac{N}{2}$ ε_i —↑↓— ψ_i

2 ε_2 —↑↓— ψ_2

1 ε_1 —↑↓— ψ_1

La energía orbital toma un spin orbital y evalúa su interacción con las otras órbitas.

← En un sistema de capa cerrada tenemos este esquema. Entonces:

$$\boxed{\varepsilon_i = \langle i|h|i\rangle + \sum_j^{N/2} 2J_{ij} - K_{ij}}$$

donde j suma en los ocupados.

Esta expresión se obtiene por inspección del esquema, se puede ver que

$$E_0 \neq \sum_i^{N/2} \varepsilon_i \, ,$$

por el temita de doble conteo. Veámoslo en detalle:

$$E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_a^N\sum_b^N \langle ab||ab\rangle$$

$$E_0 = \sum_a^N \underbrace{\left\{ \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_b^N \langle ab||ab\rangle \right\}}_{\equiv \varepsilon_a}$$

$$\sum_b^N \langle ab||ab\rangle - \langle ab|ba\rangle$$

$$\int d\tilde{1}\, d\tilde{2}\, \psi_a^* \eta_a^* \psi_b^* \eta_b^* r_{12}^{-1/2} \psi_a \eta_a \psi_b \eta_b$$

por cada dos b es (de una misma órbita ψ_i) →

$$\int d1\, d2\, \psi_a^* \psi_b^* r_{12}^{-1/2} \psi_a \psi_b$$

$$(aa|bb) = J_{ab}$$

$$\langle ab|ba\rangle$$

$$\int d\tilde{1}\, d\tilde{2}\, \psi_a^* \eta_a^* \psi_b^* \eta_b^* r_{12}^{-1/2} \psi_b \eta_b \psi_a \eta_a$$

sólo aportarán los cruzados → $\int d1\, d2\, \psi_a^* \psi_b^* r_{12}^{-1/2} \psi_b \psi_a$

$$\int \eta_a^* \eta_b = 1 \qquad (ab|ba) = K_{ab}$$

Luego, con capa cerrada es

$$\frac{1}{2}\sum_b^N \langle ab||ab\rangle$$

ahora aportarán todos los K_{ab}

$$\frac{1}{2}\sum_b^N (J_{ab} - K_{ab}) = \frac{1}{2}\sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab}$$

$$= \sum_b^{N/2} J_{ab} - \frac{1}{2}K_{ab}$$

$$E_0 = \sum_a^N \underbrace{\left\{ \langle a|h|a\rangle + \sum_b^{N/2}\left(J_{ab} - \frac{K_{ab}}{2}\right) \right\}}_{\varepsilon_a}$$

$$\Rightarrow \quad \varepsilon_a \neq \varepsilon_i$$

NOTA