

# Resumen

tenemos un  $\hat{H}$  formado por  $\hat{\Theta}(1) + \hat{\Theta}(2)$   
y estados de muchos  $e^-$ 's son  $|1s\rangle = |k\rangle$

$$\Rightarrow E_0 = \langle k | \hat{H} | k \rangle = \sum_i^{\text{occ}} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{\text{occ}} \langle ij | | ij \rangle$$

donde  $|k\rangle = |abc\dots\rangle$ ,  $\{a, b, c, \dots\}$  son los ocupados

notación

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int d\mathbf{e}_2 \phi_i^*(\mathbf{e}_2) \hat{\Theta}(\mathbf{e}_2) \phi_i(\mathbf{e}_2)$$

$$\langle ij | | ij \rangle \equiv \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \equiv J_{ij} - K_{ij}$$

$\begin{matrix} \nearrow & \uparrow \\ e(1) & e(2) \end{matrix}$

$$J_{ij} = \int d1 d2 \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{|r_{12}|} \phi_i(1) \phi_j(2)$$

# Operador de Fock

$$E_0 = \sum_d^{N, occ} \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a, b}^{occ} \langle a b | | a b \rangle \left\{ \langle k | \hat{H} | k \rangle \right\}$$

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

(inspirado en:  $\langle \hat{\psi} | H | \hat{\psi} \rangle - E (\langle \hat{\psi} | \hat{\psi} \rangle - 1)$ )

$\Rightarrow \delta \mathcal{L} = 0$ , usando la expresion p/  $E_0$

$$\left[ \hat{h}(1) + \sum_b^{occ} \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right] \chi_2(1) = \sum_b^{occ} \epsilon_{b2} \chi_2(1)$$

y diagonalizo:

$$\hat{f} | \phi_2 \rangle = \epsilon_2 | \phi_2 \rangle$$

# Hartree - Fock

Proporcionando como prox. um det de Slater para la función de onda de  $N$  electrones

$$|\psi\rangle = (a, b, c, \dots)$$

y haciendo variacional, surge el op. de Fock.

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_b^{\text{occ}} [\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)]$$

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

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

La eq. de HF es una eq. de autovalores.

$$\hat{f} |m\rangle = E_m |m\rangle \quad \leftarrow \text{depende de los "ms"}$$

$$|m\rangle_{(0)} \rightarrow \hat{f}_0 \text{ diagonalizado} \rightarrow E_{m(1)}, |m\rangle_{(1)} \rightarrow \hat{f}_{(1)} \dots$$

$$E_2 = \langle a | H | a \rangle + \sum_b^{\text{occ}} [\langle a | J_b | a \rangle - \langle a | K_b | a \rangle]$$

$$E_2 \equiv h_{22} + \sum_b^{\text{occ}} \langle ab || ab \rangle$$

Porque dice "occ".

Para  $N$  electrones. Si la base tiene  $k > N$  estados, resolver HF me da los  $\phi_{\text{HF}}^i$  y los  $E_i$  convergidos con los que armamos el det. del fundamental.

uso los  $N$   $\phi_{\text{HF}}$  con menor energía; pero son

$k > N$  ~~estados~~ en total

$$k \left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} E_i, \phi_i \\ \end{array} \right] \begin{array}{l} E_i > 0 \\ \\ \\ \\ E_i < 0 \end{array}$$