

## Estructura Electrónica de Materias: Cálculo desde primeros principios

Guía Práctica N°1

### 1. Principio Variacional:

Siendo  $|\psi_n\rangle$  la solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de un sistema de N partículas,

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (1)$$

y  $|\epsilon\rangle$  un vector que representa un error pequeño. Si el autovalor solución  $|\phi\rangle$  que se obtiene del principio variacional difiere de la solución exacta por  $|\epsilon\rangle$ :

$$\phi = |\psi_n\rangle + |\epsilon\rangle, \quad (2)$$

entonces, el error en la energía,  $E[\phi] - E_n$ , es de segundo orden.

Del principio variacional, se define el funcional de la energía

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (3)$$

Si la autofunción solución puede escribirse como

$$|\phi\rangle = |\psi_n\rangle + |\epsilon\rangle \quad (4)$$

y si  $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \phi | \phi \rangle = 1$ , entonces, la ecuación (3) puede escribirse como

$$E[\phi] = \langle \psi_n + \epsilon | \hat{H} | \psi_n + \epsilon \rangle \quad (5)$$

$$= \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle + \langle \psi_n | \hat{H} | \epsilon \rangle + \langle \epsilon | \hat{H} | \psi_n \rangle + \langle \epsilon | \hat{H} | \epsilon \rangle \quad (6)$$

$$= E_n \underbrace{\langle \psi_n | \psi_n \rangle}_{=1} + \langle \psi_n | \hat{H} | \epsilon \rangle + \langle \epsilon | \hat{H} | \psi_n \rangle + \langle \epsilon | \hat{H} | \epsilon \rangle \quad (7)$$

$$= E_n + \langle \epsilon | \hat{H} | \epsilon \rangle \quad (8)$$

$$\Rightarrow E_n - E[\phi] = \mathcal{O}^2(\epsilon) \quad (9)$$

### 2. Método de Hartree–Fock:

El Hamiltoniano de dos electrones se escribe como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \nabla^2 + \sum_{i=1}^2 v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^2 \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}}. \quad (10)$$

Asumiendo que la función de onda del sistema está dada por

$$\Psi^{\text{HF}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{2} [\psi_n(\mathbf{q}_1)\psi_m(\mathbf{q}_2) - \psi_n(\mathbf{q}_2)\psi_m(\mathbf{q}_1)], \quad (11)$$

donde  $q_i$  representa las coordenadas espaciales y de espín, la energía total de Hartree Fock del sistema resulta: La energía de Hartree–Fock está dada por:

$$E^{\text{HF}} = \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi^{\text{HF}} \rangle \quad (12)$$

$$= \langle \Psi^{\text{HF}} | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \nabla^2 + \sum_{i=1}^2 v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^2 \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle \quad (13)$$

$$= \sum_{n=1}^2 \left[ I_n + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^2 (J_{nm} - K_{nm}) \right] \quad (14)$$

donde

$$I_n = \int \psi_n^*(\mathbf{q}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - v(\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (15)$$

$$J_{nm} = \iint \quad (16)$$