

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE MATERIALES: CÁLCULO DESDE PRIMEROS PRINCIPIOS

GUIA PRÁCTICA N° 1

1) Principio Variacional: Mostrar que un error de primer orden en la función variacional $|\Psi^{VAR}\rangle = |\Psi_n\rangle + |\varepsilon\rangle$ implica un error de segundo orden en la energía $E_n^{VAR} = \langle \Psi^{VAR} | \hat{H} | \Psi^{VAR} \rangle$, siendo $|\Psi_n\rangle$ la solución exacta de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, independiente del tiempo dada por $\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$ y $|\varepsilon\rangle$ un vector representando un error pequeño.

Por simplicidad y sin pérdida de generalidad, se asume $\langle \Psi^{VAR} | \Psi^{VAR} \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

Nota: Es decir, que mediante el principio variacional, los autovalores son obtenidos con más precisión que los autovectores.

2) Método de Hartree-Fock: Considerar el hamiltoniano de 2 electrones

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

El hamiltoniano está escrito en unidades atómicas. El primer término es la energía cinética de cada electrón, el segundo término el potencial externo que siente cada uno, por ejemplo debido a los núcleos, y el tercer término es la interacción entre ellos (los electrones). Asumiendo que la función de onda del sistema es un único determinante de Slater dado por:

$$\Psi^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_n(\mathbf{x}_1)\phi_m(\mathbf{x}_2) - \phi_n(\mathbf{x}_2)\phi_m(\mathbf{x}_1)),$$

donde los $\phi_{n,m}(\mathbf{x})$ son funciones “espín-orbital” de un electrón que conforman una base ortonormal:

- Dar la expresión de la energía de Hartree-Fock para este sistema.
- Identificar el término directo J_{nm} y de intercambio K_{nm} en la interacción. Interpretar físicamente cada término.
- Verificar que $J_{nn}=K_{nn}$.
- Calcular e interpretar la energía de interacción cuando los dos electrones tienen:
 - igual proyección de espín
 - proyección de espín opuesta.