

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

LA APROXIMACION HARTREE-FOCK
CON
FUNCIONES DE OSCILADOR ARMONICO

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA

JUAN B. DE OYARZABAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

MEXICO, D. F.

1968



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS PADRES ALICIA Y ALIPIO

MUCHAS GRACIAS DR. M. MOSHINSKY.

Los cálculos del presente trabajo
se hicieron con el uso de la Computadora
G.20 del Centro de Cálculo Electrónico de la
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

INTRODUCCION	1
I. ANALISIS HARTREE-FOCK.	4
II. PROBLEMAS DE 2 PARTICULAS.	11
II.A. PARTICION [2]	
II.A.1. PARIDAD POSITIVA	
II.A.1.a. SOLUCION EXACTA	
II.A.1.b. SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK REFINADO	
II.A.2. PARIDAD NEGATIVA	
II.A.2.a. SOLUCION EXACTA	
II.A.2.b. SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK REFINADO	
II.A.2.c. SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK USUAL	
II.B. PARTICION [1 ²]	
II.B.a. SOLUCION EXACTA	
II.B.b. SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK REFINADO	
II.B.c. SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK USUAL	
II.B.d. SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK CON DESARROLLO EN SERIE	
III. PROBLEMAS DE 3 PARTICULAS.	40
III.A. PARTICION [1 ³]	
III.A.a. SOLUCION EXACTA	
III.A.b. SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK REFINADO	

III.B.	PARTICION [1 2]	
III.B.a.	SOLUCION EXACTA	
III.B.b.	SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK REFINADO	
III.B.c.	SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK USUAL	
IV.	PROBLEMA DE 4 PARTICULAS	55
IV.A.	PARTICION [1 ⁴]	
IV.A.a.	SOLUCION EXACTA	
IV.A.b.	SOLUCION CON EL HARTREE-FOCK REFINADO	
V.	PROBLEMA ATOMICO DE 4 PARTICULAS.	61
	CONCLUSIONES.	70
	REFERENCIAS.	73

INTRODUCCION

La aproximación Hartree-Fock ha tenido una historia larga y distinguida en problemas relacionados con la Física Atómica, y en la última década ha sido aplicada extensamente en Física Nuclear. Un análisis crítico de la validez de la aproximación es difícil de hacer y por esto no es fácilmente accesible. En el presente trabajo se propone un problema muy simple en el cual el análisis de la validez puede hacerse de una manera trivial.

El problema propuesto es el de z partículas de spin $\frac{1}{2}$ situadas en un potencial común de oscilador armónico, interaccionando entre sí a través de fuerzas de oscilador armónico. El problema es más claro si pensamos en un átomo de número atómico z y sustituimos los potenciales de coulomb por potenciales de oscilador armónico.

El motivo de proponer éste modelo (pseudóatomo), es que es factible y además sencillo obtener la solución exacta del problema, para cualquier número de partículas, a diferencia del problema atómico real, en el cual es frecuentemente imposible obtener la solución exacta cuando se toma en cuenta más de 2 partículas con la interacción coulombiana entre cada par de ellas.

Dada la ventaja de tener la solución exacta para el modelo, se puede comparar con la solución aproximada obtenida de resolver el problema con el método de Hartree-Fock (HF). De ésta comparación podemos saber si la aproximación es buena, y si lo es podemos averiguar

que tanto converge a la exacta.

Además se deja la posibilidad de utilizar este modelo con objeto de investigar la validez de otro tipo de aproximaciones, que se pueden aplicar a resolver los problemas con este pseudoátomo.

En los primeros capítulos de este trabajo se hace la comparación de la solución de HF con la exacta, para el pseudoátomo de 2, 3 y 4 partículas, concluyendo con una aplicación del HF a un problema atómico real de 4 partículas (se calcula la energía total del Berilio para compararla con la experimental).

Es importante hacer notar que la función de onda de HF se puede proponer algo distinta a la formulada en el capítulo I de este trabajo, de tal manera que no es una necesidad que tenga la forma de determinante para la parte orbital y podemos proyectar una simetría orbital definida, de acuerdo con el problema a tratar, haciendo el análisis variacional con esta función para encontrar las ecuaciones nuevas de HF. Por esto debemos hacer una diferencia en la forma de hacer el análisis, una siendo la manera usual del HF, y otra proyectando simetría definida en la función de onda para la parte orbital, llamandolos HF usual (SHF) y HF refinado (RHF) respectivamente.

Para la solución con HF se hace un desarrollo para las funciones de cada partícula, en términos de funciones de oscilador armónico, reduciendo el problema integrodiferencial de HF a un problema algebraico, pues el cálculo de elementos de matriz para cualquier potencial con funciones de oscilador armónico, es perfectamente factible y esta sistemati

zado ya sea en las tablas de Paréntesis de Transformación de Brody y Moshinsky¹, o en programas para computadora ya hechos. Para el capítulo V, en donde la forma del potencial nos complica el cálculo de las integrales de elementos de matriz, se hizo necesario el uso de las tablas de Paréntesis de Transformación.

CAPITULO I
ANALISIS HARTREE-FOCK.

Dado un sistema de partículas de spin $\pm\frac{1}{2}$ que interaccionan entre si, sujetos a un potencial común cualquiera, el Hamiltoniano del sistema se puede expresar como:

$$H = \sum_{i=1}^Z H_i + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} \quad \text{----- 1)}$$

donde H_i es el Hamiltoniano asociado a la i 'esima partícula bajo el potencial común

$$H_i = \frac{P_i^2}{2m} + V(r_i) \quad \text{----- 2)}$$

$V_{ij} = V(|r_i - r_j|)$ representa el potencial de interacción entre la partícula i y la partícula j .

Para averiguar el comportamiento del sistema recurrimos a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{----- 4)}$$

ψ' es la solución exacta del problema sujeta a la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi'^* \psi' d\tau = 1 \quad \text{----- 5)}$$

La solución de la ecuación 4) para la función ψ' es difícil o a -- veces imposible de encontrar, por la misma forma del Hamiltoniano -- pues hay una complicación con el potencial de interacción entre las par tículas, que impide la separación del Hamiltoniano .

Una forma de atacar el problema para intentar resolverlo es -- por el método de Hartree-Fock², en el que se propone como solución de la ecuación 4) una función Ψ desarrollada como un determinante de Slater de funciones de una sola partícula con su correspondiente spin.

El hecho de proponer un determinante como solución, es con -- objeto de asegurar la antisimetría de la función total que representa el comportamiento de los fermiones .

Entonces a la función Ψ la escribimos como:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \det | \psi_i [r_j, \sigma_j] | \quad \text{----- 6)}$$

r_j = componente orbital para la partícula j

σ_j = componente de spin para partícula j

El valor de expectación del Hamiltoniano para el espacio de las funciones Ψ es:

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* H \Psi \, dz \quad \text{--- 7)} \\
 &= \sum_i^Z \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r, \sigma) H^0(r, \sigma) \psi_i(r, \sigma) \, dz \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)}^Z \sum_{\sigma, \sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r, \sigma) \psi_j^*(r, \sigma') V(|r-r'|) \psi_i(r, \sigma) \psi_j(r, \sigma') \, dz \, dz' \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)}^Z \sum_{\sigma, \sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r, \sigma) \psi_j^*(r, \sigma') V(|r-r'|) \psi_j(r, \sigma) \psi_i(r, \sigma') \, dz \, dz' \quad \text{--- 8)}
 \end{aligned}$$

con la condición de ortonormalización

$$\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r, \sigma) \psi_j(r, \sigma) \, dz = \delta_{ij} \quad \text{--- 9)}$$

Calculando la variación de la ecuación 8) e igualando a cero, las

ecuaciones que resultan son:

$$\begin{aligned}
 &H^0(r, \sigma) \psi_i(r, \sigma) + \sum_j^Z \left[\sum_{\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^*(r, \sigma') V(|r-r'|) \psi_j(r, \sigma') \, dz' \right] \psi_i(r, \sigma) \\
 &- \sum_j^Z \left[\sum_{\sigma'} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^*(r, \sigma') V(|r-r'|) \psi_j(r, \sigma') \, dz' \right] \psi_i(r, \sigma) = \\
 &= \sum_j^Z t_{ij} \psi_j(r, \sigma) \quad i=1, \dots, Z \quad \text{--- 10)}
 \end{aligned}$$

ϵ_{ij} = parametros de Lagrange

Haciendo la substitución $\psi_i(r, \sigma) = \phi_{\alpha_i}(r) \chi_{m_i}(\sigma)$ las ecuaciones se transforman para el caso atómico:

$$H^0(r_i, p) \phi_{\alpha_i}(r) + \sum_{\alpha_j} (2s+1) \left[\int \phi_{\alpha_j}^*(r') V(|r-r'|) \phi_{\alpha_j}(r') d\tau' \right] \phi_{\alpha_i}(r) - \sum_{\alpha_j} \delta_{m_i m_j} \left[\int \phi_{\alpha_j}^*(r') V(|r-r'|) \phi_{\alpha_i}(r') d\tau' \right] \phi_{\alpha_j}(r) = \epsilon_{\alpha_i \alpha_j} \phi_{\alpha_j}(r) \dots \dots \dots (1)$$

donde s es el spin de las partículas

Este conjunto de z ecuaciones (una para cada partícula) se conocen por las ecuaciones de Hartree-Fock, pues el primero en desarrollarlas fue Fock y son una extensión, por la inclusión del spin, de las llamadas ecuaciones de Hartree.

Para resolver este conjunto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas, se utiliza la teoría del campo autoconsistente, en la cual como primer paso se proponen ciertas funciones para las integrales -- donde aparece el potencial entre las partículas, obteniendo así, un conjunto de ecuaciones lineales accedibles de resolver. Una vez resueltas se introducen ahora las soluciones en las mismas integrales ya mencionadas, continuando el proceso anterior. Se alcanzará la autoconsistencia cuando las funciones que se introducen en las integrales sean iguales a las resultantes.

Otra forma de ver el problema de HF es desarrollando a las funciones ψ_i en términos de un conjunto de funciones que formen una base en el espacio de Hilbert.

Reescribimos la formulación anterior³ con objeto de cambiar la notación e introducir el desarrollo mencionado.

El determinante de Slater lo escribimos como:

$$\Psi \equiv \frac{1}{\sqrt{Z!}} \epsilon_{\alpha_1 \dots \alpha_Z} \psi_{\alpha_1}(1) \dots \psi_{\alpha_Z}(Z) \quad \dots \quad (12)$$

donde $\epsilon_{\alpha_1 \dots \alpha_Z}$ es el tensor totalmente antisimétrico:

$$\epsilon_{\alpha_1 \dots \alpha_Z} \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_Z \text{ es una permutación par} \\ & \text{de } 1, 2, \dots, Z \\ -1 & \text{si } \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_Z \text{ es una permutación non} \\ & \text{de } 1, 2, \dots, Z \\ 0 & \text{si } \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_Z \text{ tiene dos números} \\ & \text{iguales} \end{cases}$$

además se utiliza la convención de suma sobre índices repetidos.

El valor de expectación del Hamiltoniano H con la función (12)

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha | H^0 | \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum \langle \alpha\beta | V(1,2) | \alpha\beta \rangle_A \quad \dots \quad (13)$$

en la cual $\langle \alpha\beta | V(1,2) | \alpha\beta \rangle_A \equiv \langle \alpha\beta | V(1,2) | \alpha\beta \rangle - \langle \alpha\beta | V(1,2) | \beta\alpha \rangle$ --- 14)

antisimetriza el ket

$$\langle \alpha | H^0 | \alpha \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\alpha}^{*}(1) H_0(1) \Psi_{\alpha}(1) dz_1 \dots (15)$$

$$\langle \alpha \beta | V(1,2) | \alpha \beta \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\alpha}^{*}(1) \Psi_{\beta}^{*}(2) V(1,2) \Psi_{\alpha}(1) \Psi_{\beta}(2) dz_{1,2} \dots (16)$$

Hacemos el desarrollo de las funciones $|\alpha\rangle$ en términos de los kets

$$|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^{N^!} C_{\alpha}^i |i\rangle \dots (17)$$

se ha cortado la serie hasta $N^!$ para trabajar en un espacio finito de $N^! \times N^!$ y es aquí donde se introduce la aproximación. Los kets $|i\rangle$ forman el conjunto de funciones completas y ortonormales que son base en el espacio de Hilbert. Los índices i y α comprenden la parte orbital y spinorial de cada partícula.

Haciendo el análisis variacional anterior obtenemos las ecuaciones de HF algebraicas:

$$\sum_{i_1} \langle i_1 | H^0 | i_1 \rangle C_{\alpha}^{i_1} + \sum_{i_1} \left\{ \sum_{\alpha_2} C_{\alpha_2}^{i_2*} \langle i_1 i_2 | V | i_1 i_2 \rangle_A C_{\alpha_2}^{i_2} \right\} C_{\alpha}^{i_1} = \epsilon_{\alpha} C_{\alpha}^{i_1} \dots (18)$$

donde ϵ_{α} es el parámetro de Lagrange de la variación.

Los índices i y α los escribimos como

$$\alpha = \nu \rho \quad \nu, \rho = \text{índices para estados orbitales}$$

$$i = m \tau \quad \rho, \tau = \text{índices para spin}$$

y en general los coeficientes son: (para el caso atómico)

$$C_{\alpha}^i = C_{m_l m_s}^{\nu l m_l \sigma_l} \quad \begin{array}{l} \nu, l = \text{número cuántico radial} \\ l = \text{número cuántico para el} \\ \text{momento angular} \end{array} \quad \text{--- 19)}$$

$$m = \text{n. c. para la proyección de m. a.}$$

$$\sigma = \text{estado de spin}$$

pero como estamos trabajando con potenciales centrales

$$C_{\alpha}^i = C_{m_l}^{\nu l} (l_i, m_l, \sigma_l) \int_{\Omega} \int_{m_s}^{\sigma_l} \int_{\Omega} \quad \text{--- 20)}$$

Para el caso particular de capas cerradas:

$$C_{\alpha}^i = C_{m_l}^{\nu l} (l_i) \int_{\Omega} \int_{m_s}^{\sigma_l} \int_{\Omega} \quad \text{--- 21)}$$

Haciendo el desarrollo en los spines las ecuaciones finales a las

que llegamos son en general:

$$\sum_{M_1} \langle M_1 | H^0 | M_1 \rangle C_{\nu_1}^{M_1}(\rho_1) + \sum_{M_1, M_2} \sum_{\rho_2} [C_{\nu_2}^{M_2}(\rho_2) \cdot$$

$$\cdot \langle M_1, M_2 | V | M_1, M_2 \rangle C_{\nu_2}^{M_2}(\rho_2) - C_{\nu_2}^{M_2}(\rho_1) \langle M_1, M_2 | V | M_2, M_1 \rangle C_{\nu_2}^{M_2}(\rho_1)] \cdot$$

$$\cdot C_{\nu_1}^{M_1}(\rho_1) = \epsilon_{\nu_1}(\rho_1) C_{\nu_1}^{M_1}(\rho_1) \quad \text{--- 22)}$$

Es un conjunto de ecuaciones algebraicas acopladas equivalentes a las integrodiferenciales de Hartree-Fock obtenidas anteriormente. - Hay que notar que es un conjunto de ecuaciones de eigenvalores, que hay que resolver por la teoría del campo autoconsistente ya mencionada.

CAPITULO II

PROBLEMAS DE 2 PARTICULAS

Supongamos que tenemos 2 partículas iguales de masa m sujetas a un potencial común de oscilador armónico de frecuencia ω , y que interactúan entre si através de otro potencial armónico de frecuencia \sqrt{k} , el Hamiltoniano para este problema es:

$$H = \frac{1}{2} [p_1^2 + r_1^2] + \frac{1}{2} [p_2^2 + r_2^2] - K \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2) \right]^2 \quad \text{--- 23)}$$

donde por facilidad hemos introducido unidades atómicas

$$\omega = \hbar = m = 1 \quad \text{--- 24)}$$

Transformando a coordenadas relativas y de centro de masas

$$\underline{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2) \quad \underline{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2) \quad \text{--- 25)}$$

el Hamiltoniano es ahora

$$H = \frac{1}{2} [P^2 + R^2] + \frac{1}{2} [p^2 + (1+2K)r^2] \quad \text{--- 26)}$$

en donde \underline{P} y \underline{p} son los correspondientes momentos asociados al centro de masas y parte relativa.

La solución de la ecuación de Schrödinger con éste Hamiltoniano es sencilla de obtener, siendo para la función de onda:

$$\Psi = \Phi_1(\underline{R}) \Phi_2(\underline{r}) \quad \text{--- 27)}$$

donde

$$\Phi_1 = \left[\frac{2m_1^{3/2} \sqrt{\pi}}{\Gamma(n_1 + 1/2)} \right]^{1/2} \gamma_{l_1 m_1}^{n_1} \exp(-\frac{\sqrt{2}}{2} r_1^2) L_{n_1}^{l_1}(r_1^2) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) \quad \text{--- 28)}$$

$Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) =$ Armónicos esféricos

La solución para la energía es:

$$E = \left(\frac{3}{2} + 2N + L \right) + \sqrt{1+2K} \left(\frac{3}{2} + 2M + l \right) \quad \text{--- 29)}$$

Es claro que en el primer paréntesis se encuentra la contribución del centro de masas a la energía, y el resto es la debida a la parte relativa del problema.

Entonces para este tipo de Hamiltoniano, tenemos la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, la cual vamos a comparar con la solución aproximada de HF aplicada al mismo problema.

II.A PARTICION [2] (SINGULETE).

Si asociamos spin a las partículas, empezaremos a resolver el problema cuando tienen spin contrario, una con $\frac{1}{2}$ y la otra con $-\frac{1}{2}$.

El spin total de las partículas es cero. Además vamos a suponer que

las partículas se encuentran en el estado base. Esta suposición equivale al caso atómico diciendo que las partículas se encuentran en el estado $1s^2$. Las partículas que estamos tratando son fermiones, es decir que cumplen con el principio de exclusión de Pauli. Entonces la función total de las partículas es antisimétrica. Claramente la función para la parte orbital es simétrica y por lo tanto la función de spin de las partículas debe ser antisimétrica, para asegurar de alguna manera la antisimetría de la función total.

Todo esto corresponde a tener una partición $[2]$ para el estado orbital del sistema⁵. En un diagrama de Young es la siguiente:



II.A.1 PARIDAD POSITIVA

Si además pedimos que la función de onda orbital tenga paridad positiva, esto es que al reflejar las coordenadas

$$\underline{r}_1 \rightarrow -\underline{r}_1 \quad \underline{r}_2 \rightarrow -\underline{r}_2 \quad \text{--- 30-a)}$$

la función de onda no se altere

$$P \psi(\underline{r}) = \psi(-\underline{r}) \quad \text{--- 30-b)}$$

II.A.1.a. SOLUCION EXACTA

La energía y la función orbital exactas, de acuerdo con las ec.

28) y 29) son: (para el estado base)

$$E_{\text{EX}} = \frac{3}{2} (1 + \sqrt{1+2K}) \quad \text{----- 31)}$$

$$\Psi_{\text{EX}}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} (1+2K)^{\frac{3}{8}} e^{-\frac{1}{2}R^2} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{1+2K}r^2} \quad \text{----- 32)}$$

II.A.1.b. SOLUCION CON EL RHF

Hay que hacer notar que el análisis lo vamos hacer sin spin - proyectando la simetría definida para la función orbital, para trabajar en el RHF, como se mencionó en la introducción.

La función orbital para el RHF la escribimos como:

$$\Psi_{\text{RHF}}(z) = \psi(r_1) \psi(r_2) \quad \text{----- 33)}$$

las funciones ψ tienen la misma paridad, con objeto de que la función Ψ_{RHF} sea de paridad positiva.

Repitiendo un análisis similar al del capítulo I con la función 33), encontramos las ecuaciones del RHF equivalentes a las ecuaciones 11):

$$\frac{1}{2} [P_1^2 + (1+K)r_1^2] \psi(r_1) + \frac{K}{2} \left[\int \psi^*(r_2) r_2^2 \psi(r_2) dz_2 \right] \psi(r_1) = \epsilon_1 \psi(r_1) \quad \text{----- 34)}$$

$$\frac{1}{2} [P_2^2 + (1+K)r_2^2] \psi(r_2) + \frac{K}{2} \left[\int \psi^*(r_1) r_1^2 \psi(r_1) dz_1 \right] \psi(r_2) = \epsilon_2 \psi(r_2) \quad \text{----- 35)}$$

una para cada partícula, siendo la integral que aparece en estas ecuaciones la parte donde se encuentra la interacción entre las partículas.

Las soluciones de las ecuaciones 34) y 35) claramente son:

$$\psi(r_i) = \pi^{-\frac{3}{4}} (1+k)^{\frac{3}{8}} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{1+k} r_i^2} \quad \dots 36)$$

siendo entonces la función de onda orbital:

$$\Psi_{RHF}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} (1+k)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{1+k} (r_1^2+r_2^2)} \quad \dots 37)$$

La energía proveniente del cálculo del valor de expectación del Hamiltoniano con la función 37), es:

$$E_{RHF}(z) = 3\sqrt{1+k} \quad \dots 38)$$

Esta misma función en coordenadas relativas y de centro de masas es la siguiente:

$$\Psi_{RHF}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} (1+k)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{1+k} (r^2+R^2)} \quad \dots 39)$$

Es fácil comprobar que tanto la función de onda exacta como la de RHF cumplen con la paridad positiva y simetría que habíamos pedido al sistema.

Para valores pequeños del parametro k la energía exacta y la del RHF coinciden

$$E_{Ex}(z) = E_{RHF}(z) \approx 3 + \frac{3}{2}K \quad K \ll 1 \quad \dots 40)$$

Es más interesante comparar las energías para cuando el potencial de interacción es de la misma magnitud del potencial en el que se mueven. Para $k=1$ la energía del RHF es más grande que la exacta con una diferencia de 3.5% respecto a la exacta. En la figura 1 se presenta una gráfica de las energías, en función del parámetro k .

Para comparar las funciones exacta y de RHF se calcula la integral de traslape, cuyo valor resulta:

$$(\Psi_{\text{ex}}, \Psi_{\text{RHF}}) = \frac{(1+k)^{\frac{3}{4}} (1+2k)^{\frac{3}{8}}}{\left[\frac{1}{2}(\sqrt{1+k} + \sqrt{1+2k})\right]^{\frac{3}{2}} \left[\frac{1}{2}(\sqrt{1+k})\right]^{\frac{3}{2}}} \quad \dots 41)$$

en la figura 2 se grafica la variación del cuadrado de la función 41) de acuerdo con la variación de k . Para $k=1$ el valor de $(\Psi_{\text{ex}}, \Psi_{\text{RHF}})^2$ es de aproximadamente 94%.

II.A.2. PARIDAD NEGATIVA

Si en cambio pedimos ahora que al reflejarlas coordenadas como en las ecuaciones 30-a), la función de onda orbital cambie de signo

$$P \Psi(y) = -\Psi(y) \quad \dots 42)$$

la paridad es negativa.

FIGURA 1. ENERGIAS EXACTA Y DEL RHF
2 PARTICULAS PARTICION [2] PARIDAD POSITIVA.

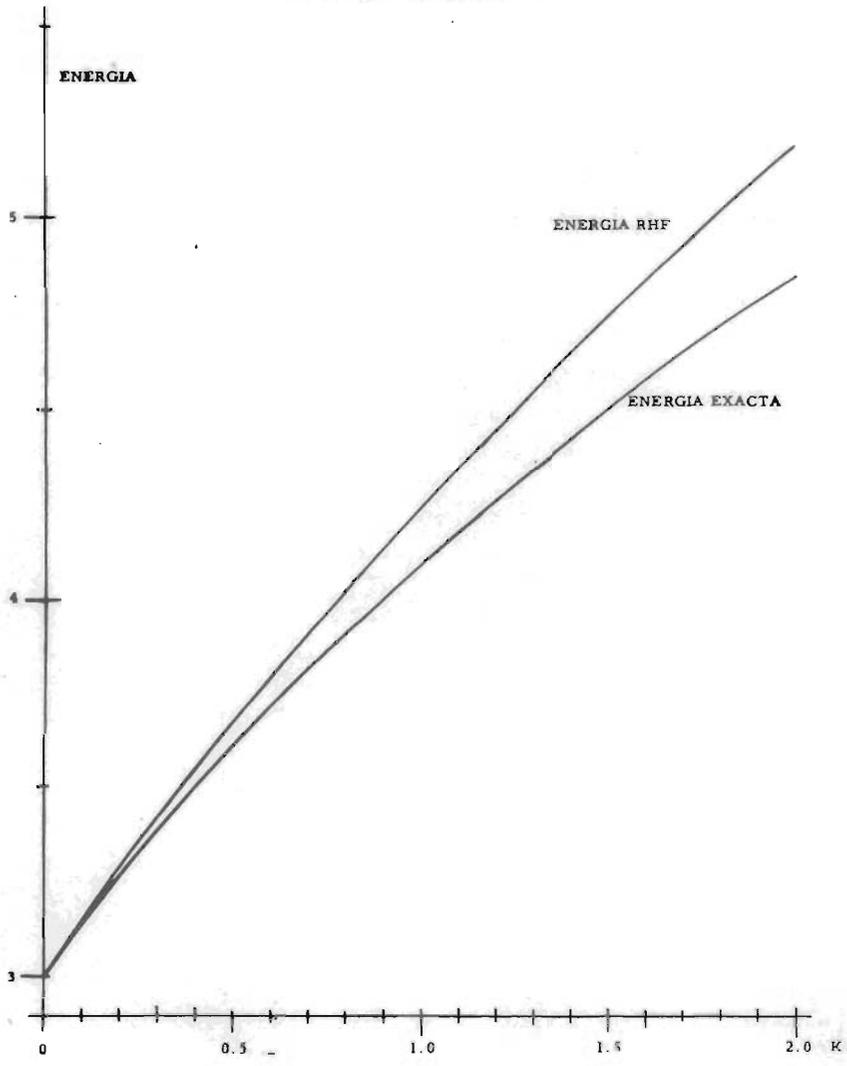
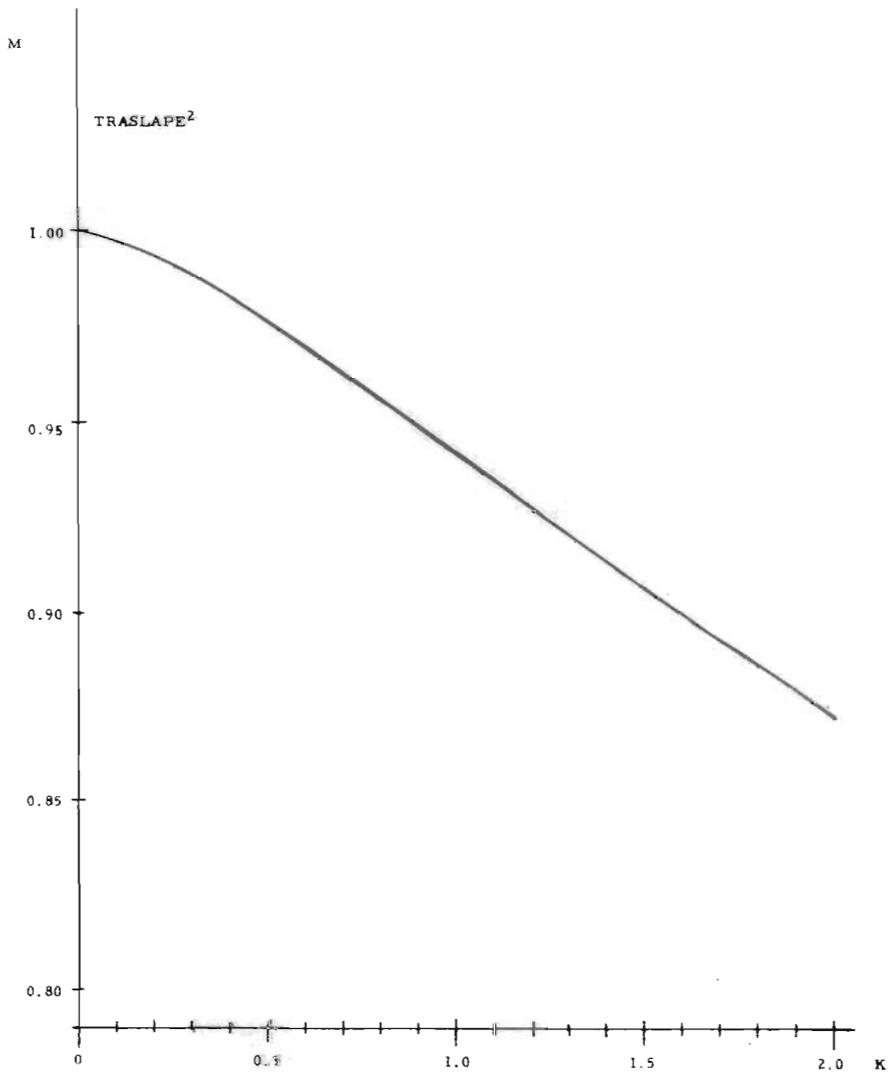


FIGURA 2. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y RHF
2 PARTICULAS PARTICION [2] PARIDAD POSITIVA.



II.A.2.a. SOLUCION EXACTA

Tenemos que construir la solución exacta con los números cuánticos más bajos, tal que la función cumpla con la simetría y paridad negativa que proponemos.

En las ecuaciones 28) y 29) ponemos los siguientes valores para los números cuánticos:

$$N=0 \quad L=1 \quad M=0 \quad \mu=0 \quad l=0 \quad m=0$$

La función de onda exacta es entonces

$$\Psi_{EX}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} \sqrt{2} z e^{-\frac{1}{2}R^2} (1+2k)^{\frac{3}{8}} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{1+2k}v^2} \quad \text{----- 43)}$$

con una energía

$$E_{EX}(z) = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \sqrt{1+2k} \quad \text{----- 44)}$$

II.A.2.b. SOLUCION CON EL RHF

Para el análisis del RHF proponemos a la función con la siguiente forma:

$$\Psi_{RHF}(z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\underline{r}_1) \psi_2(\underline{r}_2) + \psi_1(\underline{r}_2) \psi_2(\underline{r}_1) \right] \quad \text{----- 45)}$$

Esta función tiene paridad negativa si las funciones ψ_1 y ψ_2 tienen paridad opuesta. La simetría es inmediata de verificar. De acuerdo con la solución exacta es de esperarse una deformación axial, y en caso de que exista supondremos que es respecto al eje z , por simple convención. (En adelante se utilizará la misma convención en caso de deformación).

A las funciones ψ_i las supondremos como osciladores armónicos con las siguientes características

$$\psi_1(x_i) = M_0(z_i) V_{00}(p_i)$$

$$\psi_2(x_i) = M_1(z_i) V_{00}(p_i)$$

$$p_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2} \quad (46)$$

las funciones $M_i(z)$ son funciones de oscilador armónico en una dimensión con frecuencia $\sqrt{\beta}$, y las funciones $V_{00}(p)$ son también de oscilador armónico pero en dos dimensiones con frecuencia $\sqrt{\alpha}$.

Las funciones M_0 y M_1 tienen paridad opuesta y por lo tanto ψ_1 y ψ_2 también son de paridad opuesta, cumpliendo así con la condición de paridad negativa para la ecuación 45).

La determinación de las frecuencias $\sqrt{\alpha}$ y $\sqrt{\beta}$ más apropiadas es minimizando el valor de expectacion de H respecto a éstos parámetros, con la función de onda 45).

Se encontró que

$$\alpha = 1 + k/2$$

$$\beta = 1 + k$$

$$\dots (47)$$

Esto nos indica que las partículas se encuentran en un potencial deformado en forma de oblato respecto al eje z, pues la variación de la distancia en un potencial de oscilador armónico es proporcional a $\sqrt{\frac{\hbar}{mw}}$ donde w es la correspondiente frecuencia al eje.

El valor de expectación de la energía con estas frecuencias es:

$$E_{RHF}(z) = 2\sqrt{1+k} + 2\sqrt{1+\frac{k}{2}} \quad \text{--- 48)}$$

La función del RHF es entonces:

$$\Psi_{RHF}(z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\pi^{-\frac{3}{2}} z (1+k)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}(z^2+z'^2)\sqrt{1+k}} + \pi^{-\frac{3}{2}} z, (1+k)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}(z^2+z'^2)\sqrt{1+k}} \left(1+\frac{k}{2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\left(1+\frac{k}{2}\right)(x^2+y^2)} \right] e^{-\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{k}{2}}(x^2+y^2+u^2)} \quad \text{--- 49)}$$

en coordenadas relativas y de centro de masas es:

$$\Psi_{RHF}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} \sqrt{2} z \left(1+\frac{k}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (1+k)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\left[\sqrt{1+\frac{k}{2}}(z^2+z'^2) + \sqrt{1+k}(x^2+y^2+u^2)\right]} \quad \text{--- 50)}$$

La integral de traslape entre la función de onda exacta y de RHFes

$$(\Psi_{\text{exc}} | \Psi_{RHF}) = \frac{\left(1+\frac{k}{2}\right)^{\frac{3}{8}} (1+k)^{\frac{1}{4}} [(1+2k)(1+\frac{k}{2})]^{\frac{1}{8}} [(1+2k)(1+k)]^{\frac{1}{4}}}{\left[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+\frac{k}{2}})\right]^{\frac{3}{2}} \left[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+k})\right] \left[\frac{1}{2}(\sqrt{1+k} + \sqrt{1+\frac{k}{2}})\right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{2}(\sqrt{1+k} + \sqrt{1+2k})\right]} \quad \text{--- 51)}$$

La comparación de las energías la encontramos en la figura 3, - donde tenemos además otras energías dibujadas de las que se hablará más adelante. Para k=1 la diferencia del RHF a la exacta es de un 3.5%. en la figura 4 se encuentra la gráfica del cuadrado del traslape, en la cual - observamos que para k = 1 tenemos una aproximación como de un 91%.

FIGURA 3. ENERGÍAS EXACTA, RHF Y SHF PARIDAD NEGATIVA

2 PARTICULAS PARTICIONES $[2]$ Y $[1^2]$

1) ENERGIA RHF PARTICION $[1^2]$ $[1^2]$

2) ENERGIA EXACTA PARTICION $[1^2]$ $[1^2]$

3) ENERGIA SHF

4) ENERGIA RHF PARTICION $[2]$ $[2]$

5) ENERGIA EXACTA PARTICION $[2]$ $[2]$

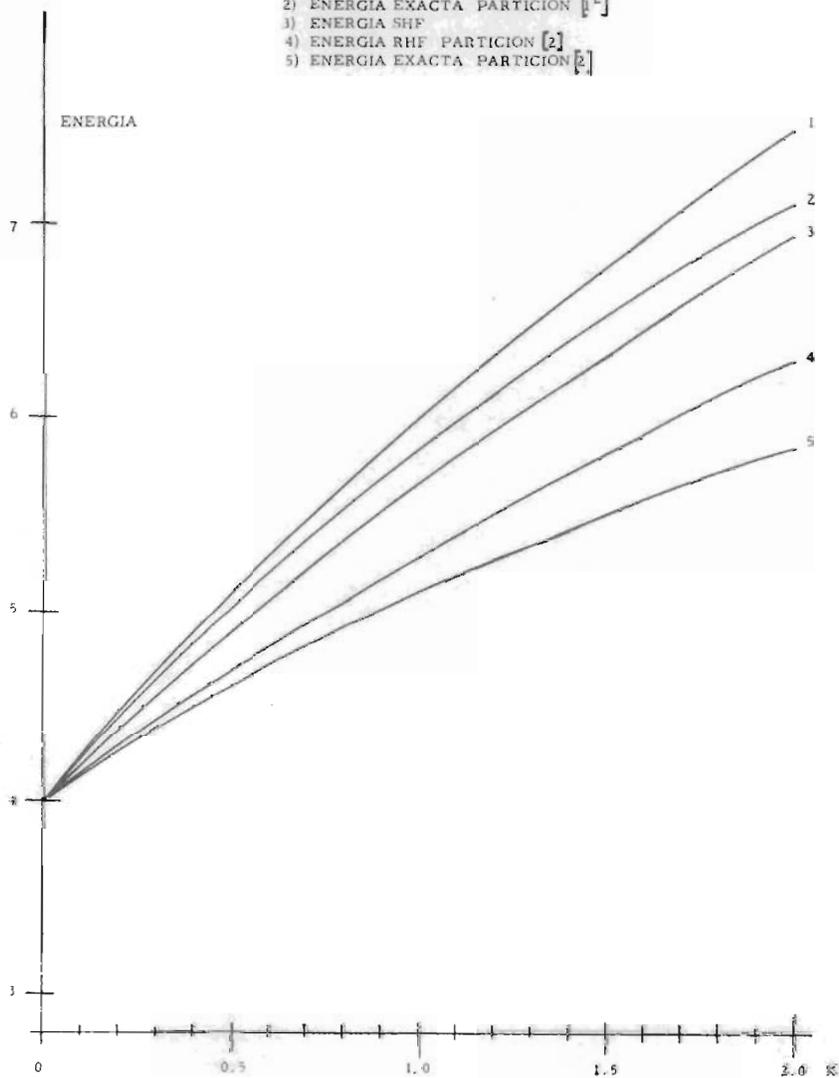
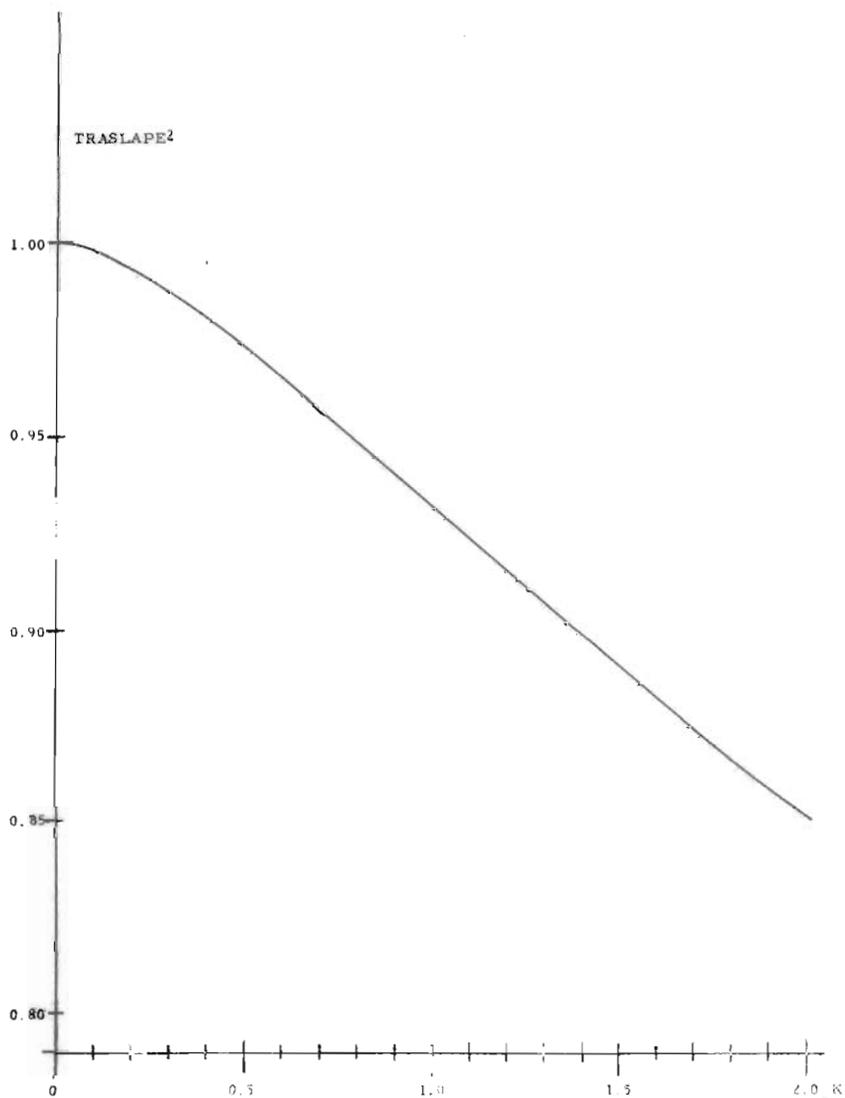


FIGURA 4. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y RHF
2 PARTICULAS PARTICION [2] PARIDAD NEGATIVA.



Para frecuencias de interacción pequeñas entre las partículas las energías coinciden

$$E_{exc}(z) = E_{SHF}(z) \approx 4 + \frac{3}{2}K \quad k \ll 1 \quad \dots 52)$$

II.A.2.c. SOLUCION CON EL SHF

Repetimos el análisis HF pero ahora de la manera propuesta en el capítulo I, donde se toma en cuenta para la función de onda total la dependencia del spin. Y como se señaló en la introducción es la manera usual del HF.

La función de onda del SHF la obtenemos directamente de la ecuación 6) del primer capítulo:

$$\begin{aligned} \Psi_{SHF}(z) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\underline{r}_1) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1) & \psi_1(\underline{r}_2) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) \\ \psi_2(\underline{r}_1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1) & \psi_2(\underline{r}_2) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\underline{r}_1) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1) \psi_2(\underline{r}_2) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) - \psi_1(\underline{r}_2) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) \psi_2(\underline{r}_1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1) \right] \end{aligned}$$

----- 53)

ecuación en la cual las funciones ψ_i son funciones de oscilador armónico de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\psi_1(r_j) &= M_0(z_j) V_{00}(p_j) \\ \psi_2(r_j) &= M_1(z_j) V_{00}(p_j)\end{aligned}\quad \text{--- 54)}$$

M_0 = función de oscilador en una dimensión con frecuencia $\sqrt{\beta}$

V_{00} = función de oscilador en 2 dimensiones con frecuencia \sqrt{k}

Cuando se calcula el valor de expectación de H con el determinante 52) la parte donde aparece la integral de intercambio desaparece por la ortogonalidad de las funciones de spin.

De la minimización del valor de expectación de H respecto a los parámetros α y β resulta:

$$\alpha = \beta = 1+k \quad \text{--- 55)}$$

las partículas se encontrarán en un potencial esféricamente simétrico

La energía del SHF resulta ser:

$$E_{\text{SHF}}(z) = 4\sqrt{1+k} \quad \text{--- 56)}$$

Cuya gráfica esta también en la figura 3), donde se puede comparar con la energía exacta y del RHF. De la figura se ve que la energía del SHF esta por encima de la energía del RHF, siendo por lo tanto menos aproximada a la exacta, pues la energía exacta es menor que las aproximadas. Para $k=1$ la diferencia del SHF a la exacta es de un 11% aproximadamente, diferencia notablemente mayor que la que presenta el RHF.

Para k pequeñas las energías no coinciden como antes coincidían la exacta y RHF:

$$E_{\text{ex}}(k) \approx 4 + \frac{3}{2}k \neq E_{\text{SHF}}(z) \approx 4 + 2k \quad k \ll 1$$

De la ecuación 53) podemos proyectar la simetría definida convenientemente, para este problema, obteniendo así la función del SHF proyectada con simetría:

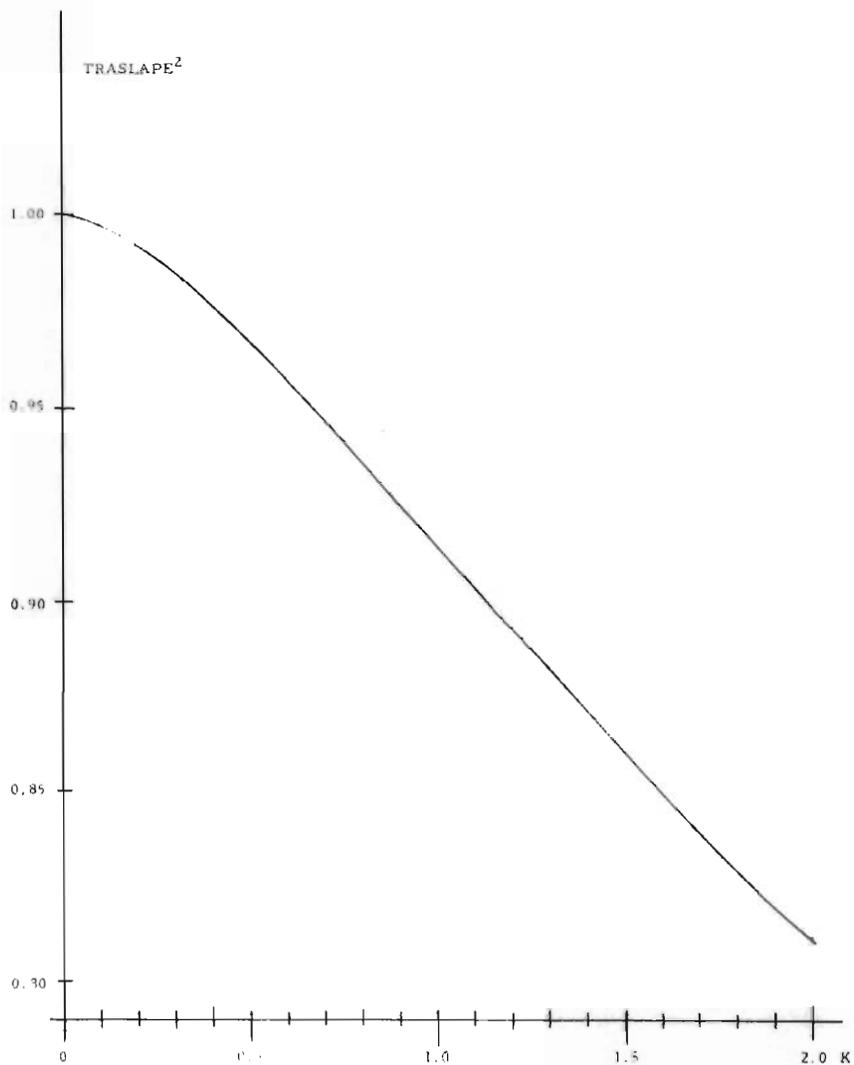
$$\Psi_{\text{SHF}}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} \sqrt{z} z_1 (1+k) e^{-\frac{1}{2} \sqrt{1+k} (X^2 + Y^2 + z^2 + x^2 + y^2 + z^2)} \quad \dots 57)$$

El traslape entre esta función y la exacta da:

$$(\Psi_{\text{ex}}, \Psi_{\text{SHF}}) = \frac{(1+k)(1+2k)^{\frac{3}{8}}}{\left[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+k}) \right]^{5/2} \left[\frac{1}{2}(1+k) + \sqrt{1+2k} \right]^{\frac{3}{2}}} \quad \dots 58)$$

La gráfica del cuadrado de esta integral se presenta en la fig. 5 para $k=1$ el valor de $(\Psi_{\text{ex}}, \Psi_{\text{SHF}})^2$ es de 91% aproximadamente, difiriendo un poco del traslape del RHF con la exacta, siendo ligeramente menor.

FIGURA 5. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y RHF
2 PARTICULAS PARTICION [2] PARIDAD NEGATIVA.



II.B. PARTICION $[1^3]$. (TRIPLETE).

Si consideramos ahora que los spines de las partículas son iguales el spin total S es igual a 1, teniendo tres proyecciones. La función para la parte spinorial debe ser simétrica, pues para la parte orbital la función es antisimétrica, esto equivale a tener la partición $[1^3]$, en un diagrama de Young tenemos:



II.B.a. SOLUCION EXACTA

Pidiendo que la paridad sea negativa la solución exacta obtenida de las ecuaciones 28) y 29) que cumple con la antisimetría orbital con los números cuánticos mínimos es:

$$\Psi_{exc}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}R^2} \sqrt{2} (1+zk)^{\frac{5}{8}} z e^{-\frac{1}{2}\sqrt{1+zk}r^2} \dots 59)$$

con $N=0$ $L=0$ $M=0$ $n=0$ $l=1$ $m=0$

$$E_{exc}(z) = \frac{3}{2} + \frac{5}{2} \sqrt{1+zk} \dots 60)$$

II.B.b. SOLUCION CON EL RHF

La solución para el RHF debe tener la forma :

$$\Psi_{\text{RHF}}(z) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) - \Psi_1(r_2)\Psi_2(r_1)] \quad \text{--- 61)}$$

En particular la forma de cada función se sugiere como:

$$\begin{aligned} \Psi_1(r) &= V_{00}(p) M_1(z) \\ \Psi_2(r) &= V_{00}(p) M_0(z) \end{aligned} \quad \text{--- 62)}$$

con V_{00} funciones de oscilador armónico en 2 dimensiones con frecuencia $\sqrt{\beta}$ y M_1 y M_0 funciones de oscilador armónico de frecuencia $\sqrt{\alpha}$, es claro que Ψ_1 y Ψ_2 tienen paridad opuesta, asegurando la paridad negativa para Ψ_{RHF} .

Como resultado de la minimización de H promedio con ésta función Ψ_{RHF} respecto a los parámetros α y β :

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 + 2K \\ \beta &= 1 + \frac{3}{2}K \end{aligned} \quad \text{--- 63)}$$

el pseudoátomo va a formar un potencial, deformado en forma de oblató respecto al eje z

La energía del RHF resultante es:

$$E_{\text{RHF}}(z) = (\sqrt{1+K} + \sqrt{1+\frac{3}{2}K})^2 z \quad \text{--- 64)}$$

Para cuando la interacción entre las partículas es pequeña las energías exacta y del RHF coinciden

$$E_{\text{exc}}(z) = E_{\text{RHF}}(z) \approx 4 + \frac{5}{2}K \quad K \ll 1$$

La función de onda del RHF en coordenadas relativas y de centro de masas es

$$\Psi_{\text{RHF}}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} (1+k)^{\frac{1}{2}} (1+\frac{3}{2}k)^{\frac{1}{2}} \sqrt{2} z e^{-\frac{1}{2}[\sqrt{1+k}(x^2+Y^2+4Z^2) + \sqrt{1+\frac{3}{2}k}(z^2+Z'^2)]}$$

---- 65)

El producto de la función exacta con la del RHF

$$(\Psi_{\text{exc}} \Psi_{\text{RHF}}) = \frac{(1+k)^{\frac{1}{2}} (1+\frac{3}{2}k)^{\frac{1}{2}} (1+2k)^{\frac{5}{8}}}{[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+k})][\frac{1}{2}(\sqrt{1+2k} + \sqrt{1+k})][\frac{1}{2}(\sqrt{1+\frac{3}{2}k} + \sqrt{1+2k})]^2 [(1+\sqrt{1+\frac{3}{2}k})^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}]}$$

---- 66)

Las gráficas de las energías y del cuadrado del traslape para el caso exacto y el del RHF, como funciones del parámetro k, se encuentran en las figuras 6) y 7) respectivamente. Para k=1 la diferencia de energías es de un 2.8% y una aproximación como de 93% para el cuadrado del traslape.

II, B, c. SOLUCION CON EL SHF

El análisis del problema con el SHF resulta muy sencillo, pues todo lo desarrollado para el caso singulete con paridad negativa con el SHF, vale para el triplete con paridad negativa, excepto por la simetría que hay que proyectar de la ecuación 53). Ahora proyectamos antisimetría para la función de onda que nos da la parte orbital. La función del SHF debe de ser:

FIGURA 6. ENERGIAS EXACTA Y RHF
2 PARTICULAS PARTICION $\left[\frac{2}{1} \right]$ PARIDAD NEGATIVA.

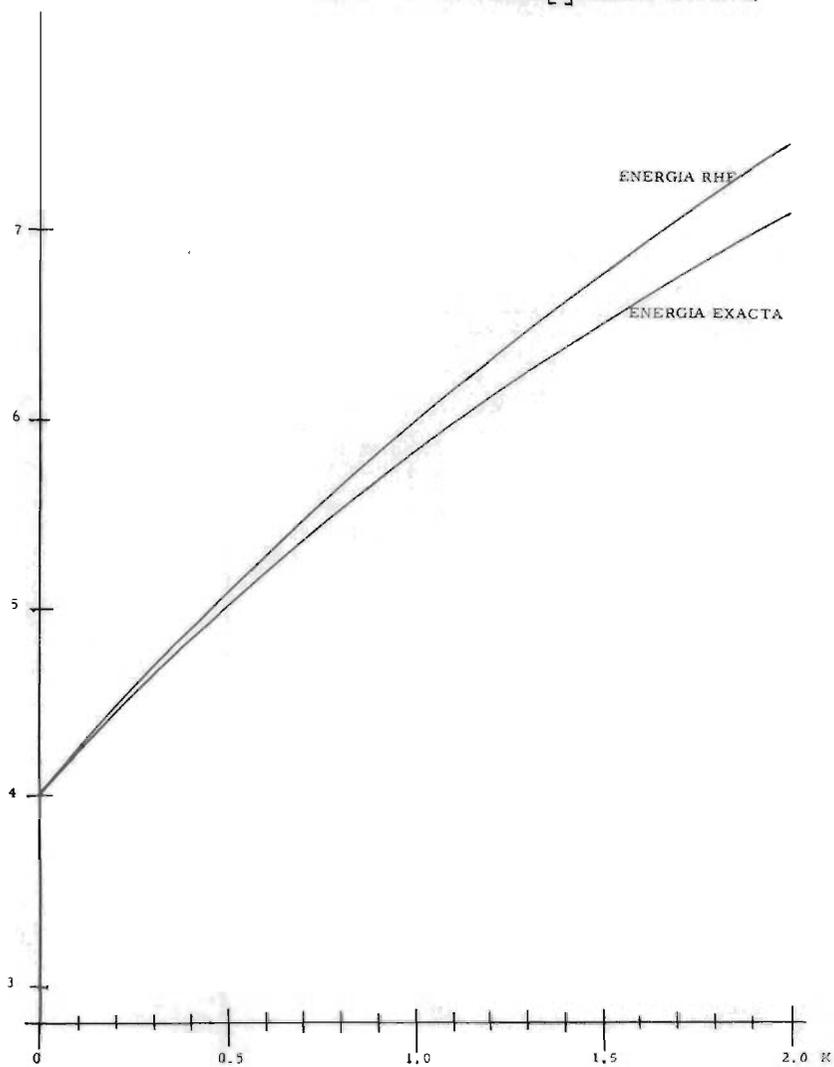
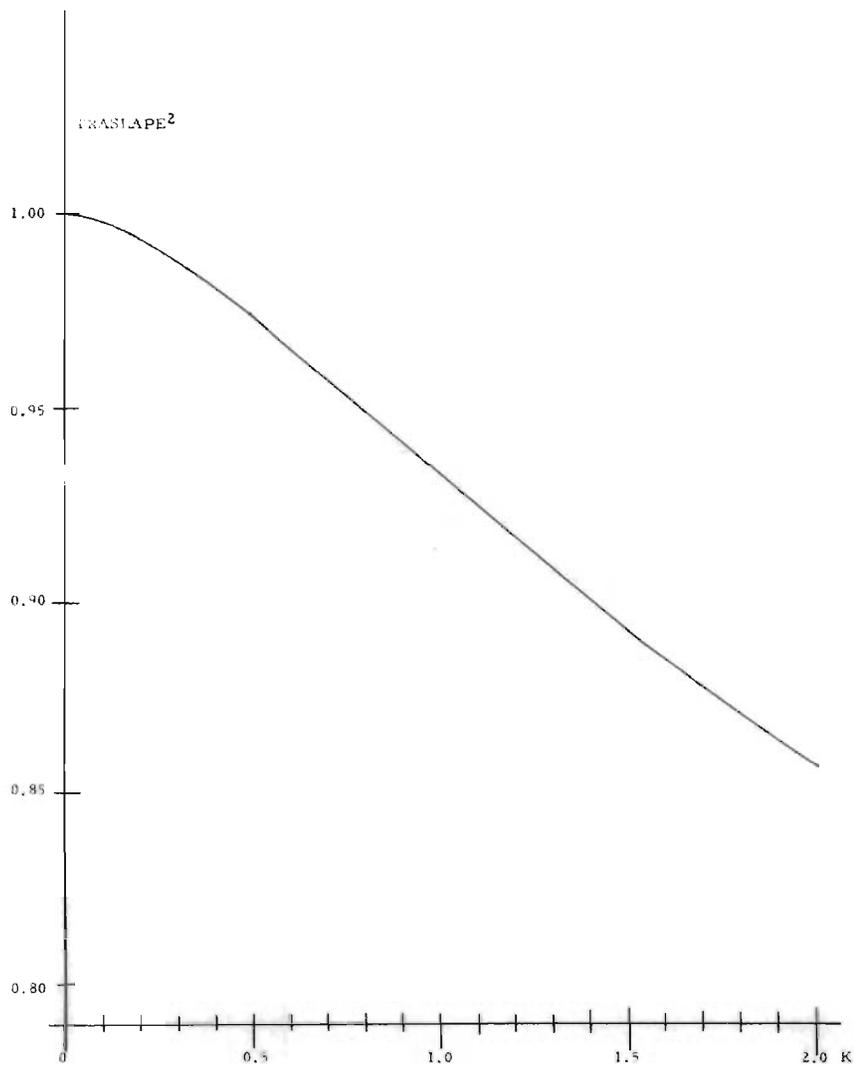


FIGURA 7. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y RHF
2 PARTICULAS PARTICION [1²] PARIDAD NEGATIVA.



$$\Psi_{\text{SHF}}(z) = \pi^{-\frac{3}{2}} (1+k)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}[(1+k)(z^2+z^2+x^2+y^2+y^2)]} \quad \text{--- 67)}$$

Obviamente la energía es la misma que resultó para el caso sin gulete de paridad negativa con el análisis SHF:

$$E_{\text{SHF}}(z) = 4\sqrt{1+k} \quad \text{--- 68)}$$

Para k pequeñas las energías exactas y SHF otra vez no coinciden

$$E_{\text{exacta}} \approx 4 + \frac{5}{2}k \neq E_{\text{SHF}}(z) \approx 4 + 2k \quad k \ll 1$$

Las energías del SHF y RHF se encuentran graficadas en la fig. 3, con objeto de compararlas con la exacta, y con las correspondientes del caso singulete. Para $k=1$ la energía del SHF difiere de la exacta en un 3%, aumentando la diferencia muy poco respecto a la del RHF. Hay que notar que la energía del SHF se encuentra entre las energías del estado singulete y las del triplete, siendo de esperarse pues la aproximación contiene a las dos.

El cálculo del traslape entre el SHF y el exacto da:

$$(\Psi_{\text{exacta}}, \Psi_{\text{RHF}}) = \frac{[(1+k)[(1+2k)]^{\frac{5}{2}}]}{[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+k})]^{\frac{3}{2}} [\frac{1}{2}(\sqrt{1+k}+\sqrt{1+2k})]^{\frac{5}{2}}} \quad \text{--- 69)}$$

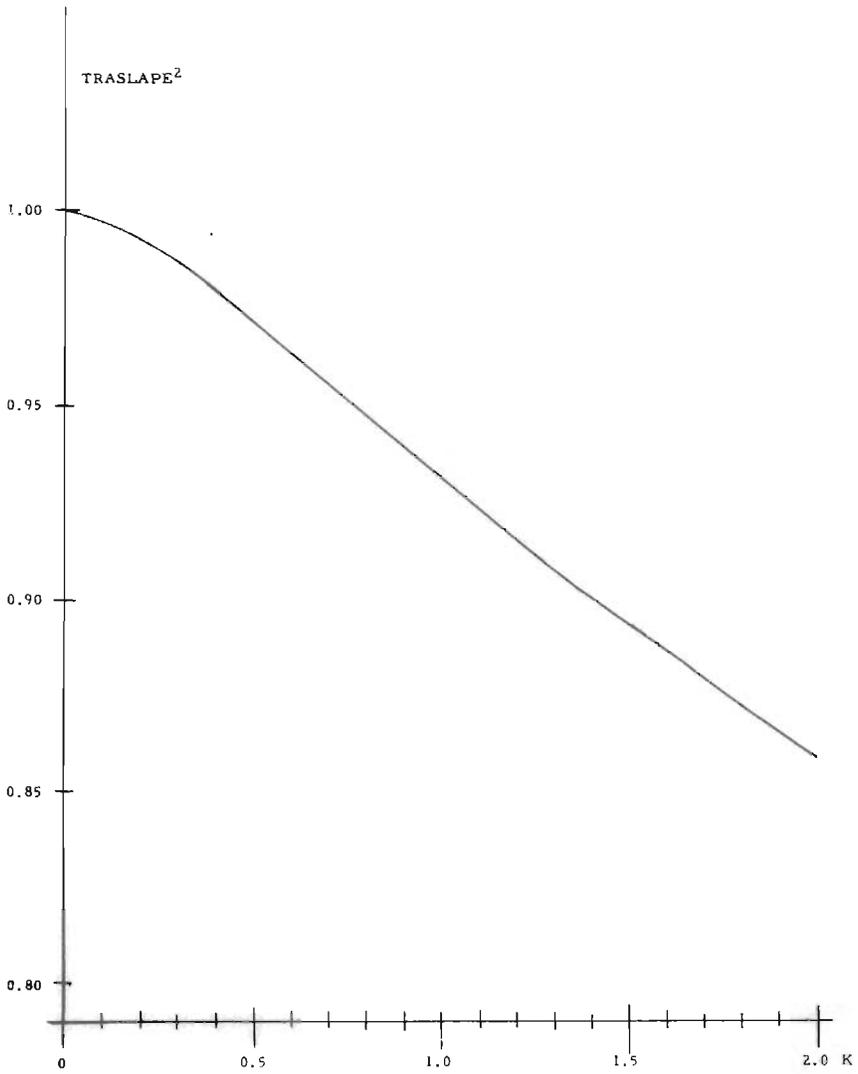
En la gráfica 8 tenemos el cuadrado de esta ecuación como función del parámetro k . Para $k=1$ hay una aproximación de un 93% , igual a la aproximación que tenemos con el RHF.

También se calculó las integrales de traslape entre las funciones del SHF y del RHF, con el hecho de que su variación con el parámetro k es casi idéntica, a pesar de que como dijimos anteriormente que hay más divergencia, en sus variaciones de la energía para el SHF como funciones del parámetro k .

II.B.d. SOLUCION CON EL SHF Y DESARROLLO EN SERIE PARA LAS FUNCIONES DE ONDA.

Podemos ahora extender el análisis HF en la forma presentada en la segunda parte del capítulo I, en el que se propone como solución para las funciones de cada partícula, un desarrollo en serie en términos de una base en el espacio de Hilbert, dado por la ecuación 17). Si en la ecuación 17 mantenemos un solo término de la serie, obtendríamos precisamente los análisis anteriores del SHF, con tal de proponer a las funciones de oscilador armónico, ahora como la base del espacio de Hilbert donde se desarrollan las funciones de cada partícula.

FIGURA 8. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y SHF
2 PARTICULAS PARTICION $[1^2]$ PARIDAD NEGATIVA.



Puesto que esperamos deformación axil en nuestro potencial, de acuerdo con el análisis RHF, a las funciones de oscilador armónico que van a formar parte del desarrollo en serie, les asociaremos la frecuencia $1+1.5k$ para la parte en Z y $1+k$ para la parte en X y Y. Vamos a hacer el desarrollo con puras funciones S de oscilador armónico y cortaremos la serie hasta las cuatro primeras funciones:

$$\begin{aligned}\psi_1(r) &= \sum_{i=0}^4 M_i(z) V_{00}(p) C_i^1 \\ \psi_2(r) &= \sum_{i=0}^4 M_i(z) V_{00}(p) C_i^2\end{aligned}$$

con objeto de asegurar la ortogonalidad de las funciones ψ_1 y ψ_2 de antemano, imponemos condiciones a los coeficientes de los anteriores desarrollos tal que, para la partícula 1 tengamos solamente funciones pares, y para la partícula 2 solamente funciones impares, esto es:

$$\begin{aligned}\psi_1(r_1) &= [a_0 M_0(z_1) + a_2 M_2(z_1)] V_{00}(p_1) \quad \text{---70)} \\ \psi_2(r_2) &= [a_1 M_1(z_2) + a_3 M_3(z_2)] V_{00}(p_2) \quad \text{---71)} \\ a_0 &= C_0^1 \quad a_2 = C_0^2 \quad a_1 = C_1^2 \quad a_3 = C_3^2 \quad C_1^1 = C_3^1 = C_0^2 = C_2^2 = 0\end{aligned}$$

La frecuencia que nos interesa es para cuando $k=1$, valor que se substituye en las ecuaciones 70) y 71). Estas ecuaciones se introducen en las de HF obtenidas de la expresión 22) del capítulo I, que junto con las condiciones de normalización

$$a_0^2 + a_2^2 = 1$$

$$a_1^2 + a_3^2 = 1$$

----- 72)

Llegamos a las ecuaciones de SHF para éste caso :

Para la partícula 1

$$\frac{1}{2\sqrt{10}} \{ 9.5 + 6a_2^2 + 2a_3^2 + 2\sqrt{6} a_1 a_2 \} a_0 + \frac{1}{2\sqrt{10}} \{ -\sqrt{5} + 2\sqrt{2} a_1^2 - 6a_0 a_2 + 2\sqrt{3} a_1 a_3 \} a_2 = \epsilon_1 a_0$$

$$\frac{1}{2\sqrt{10}} \{ -\sqrt{5} + 2\sqrt{2} a_1^2 - 6a_0 a_2 + 2\sqrt{3} a_1 a_3 \} a_0 + \frac{1}{2\sqrt{10}} \{ 29.5 + 6a_0^2 + 6a_2^2 + 6\sqrt{6} a_1 a_3 \} a_2 = \epsilon_1 a_2$$

----- 73)

Para la partícula 2

$$\frac{1}{2\sqrt{10}} \{ 16.5 + 6a_2^2 + 10a_3^2 + 6\sqrt{2} a_0 a_2 \} a_1 + \frac{1}{2\sqrt{10}} \{ -\sqrt{5} + 2\sqrt{6} a_2^2 + 2\sqrt{3} a_0 a_2 - 10a_1 a_3 \} a_3 = \epsilon_2 a_1$$

$$\frac{1}{2\sqrt{10}} \{ -\sqrt{5} + 2\sqrt{6} a_2^2 + 2\sqrt{3} a_0 a_2 - 10a_1 a_3 \} a_1 + \frac{1}{2\sqrt{10}} \{ 32.5 + 10a_1^2 + 10a_2^2 + 2\sqrt{2} a_0 a_2 \} a_3 = \epsilon_2 a_3$$

----- 74)

Siendo un conjunto de ecuaciones acopladas de 3/er. grado, con 4 incógnitas, que se pueden trabajar como un problema linear con la teoría del campo autoconsistente.

Para empezar con el cálculo de la autoconsistencia, se substituye en las partes entre paréntesis, los coeficientes

$$a_0 = 1$$

$$a_1 = 1$$

$$a_2 = 0$$

$$a_3 = 0$$

----- 75)

esto es equivalente a introducir la primera función ortonormalizada para cada desarrollo.

Entonces se resuelve cada ecuación de eigenvalores, encontrándose un nuevo conjunto de valores para estos mismos coeficientes, los cuales se introducen de nuevo en los paréntesis, y se procede a resolver nuevamente este conjunto de ecuaciones de eigenvalores, y así sucesivamente hasta que los coeficientes que introducimos en las ecuaciones sean iguales a los coeficientes que resultan de resolver las ecuaciones para alcanzar así la autoconsistencia.

El resultado de este proceso se presenta en la siguiente tabla:

Iteración	a	a	a	a
0	1	1	0	0
1	0.99674	0.99890	-0.08079	+0.04693
2	0.99467	0.99734	-0.10303	0.07280
3	0.99396	0.99646	-0.10970	0.08408
4	0.99371	0.99606	-0.11190	0.08871
5	0.99364	0.99589	-0.11265	0.09058
6	0.99362	0.99582	-0.11284	0.09131

Calculando el valor de expectación del Hamiltoniano con las -- funciones 70) y 71) introduciendo los coeficientes obtenidos en la sexta -- iteración presentada en la tabla, resulta una energía:

$$\langle H \rangle = 5.93333 \quad \dots 76)$$

Habiendo una diferencia de apenas 1.8% respecto de la exacta, -

mejorando como un 1% la aproximación a la energía exacta, respecto a la mejor energía aproximada que habíamos obtenido anteriormente, con el RHF.

En cambio si calculamos la integral de traslape entre la exacta y la función aproximada con las ecuaciones 70) y 71), y comparáramos su cuadrado con el correspondiente del RHF, encontraríamos que la aproximación ha disminuido una cosa insignificante que no la tomaremos en cuenta.

CAPITULO III

PROBLEMAS DE 3 PARTICULAS.

Supongamos ahora que tenemos 3 partículas iguales de spin $\frac{1}{2}$ con masa m en un potencial común de oscilador armónico, interactuando entre si através de fuerzas de oscilador armónico de frecuencia \sqrt{k} . El Hamiltoniano para este sistema de partículas es:

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 r_i^2 + \sum_{(i,j)=1}^3 \left[\frac{1}{r^2} (r_i - r_j) \right]^2 k \quad \dots 77)$$

donde se ha empleado las ecuaciones 24).

Introduciendo coordenadas relativas y de centro de masas dadas por las ecuaciones de transformación de Jacobi, el Hamiltoniano se transforma a:

$$H = \frac{1}{2} [P^2 + R^2] + \frac{1}{2} [P^2 + (1+3k)r^2] \quad \dots 78)$$

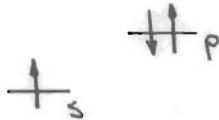
La solución de la ecuación de Schrödinger con éste Hamiltoniano es trivial para la energía, y en general esta dada por:

$$E_{n_c}(3) = \left(\frac{3}{2} + 2N + L \right) + (3 + 2m + l) \sqrt{1+3k} \quad \dots 79)$$

La solución general para la función de onda deben ser combinaciones de tres productos de funciones de oscilador armónico, de acuerdo a la partición, simetría y paridad del sistema^{4,6}

III.A. PARTICION $[1^3]$

Consideramos a las partículas de tal forma que la función para la parte orbital sea totalmente antisimétrica. La configuración es entonces $1s2p^2$ y tendremos la partición $[1^3]$.



III.A.a. SOLUCION EXACTA

Escogiendo nuestro sistema coordenado de tal manera que la proyección de momento angular total de las partículas sea cero. La solución exacta del problema para la energía se reduce a:

$$E_{exc}(3) = \frac{3}{2} + 5\sqrt{1+3k} \quad \text{----- 80)}$$

introduciendo los operadores de creación

$$\hat{M}_\alpha^i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{1+3k} \hat{x}_\alpha^i - i \frac{\hat{p}_\alpha^i}{\sqrt{1+3k}} \right] \quad \alpha=1,2 \quad \text{----- 81)}$$

$$\hat{M}_3^i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\hat{x}_3^i - i \hat{p}_3^i \right]$$

la función de onda exacta es

$$\Psi_{exc}(z) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\eta_1' \eta_2' - \eta_1 \eta_2') |0\rangle \quad \dots\dots 82)$$

la función $|0\rangle$ es la función para el estado base del sistema

$$|0\rangle = \pi^{-3/4} (1+\pi k^2)^{-3/8} e^{-\frac{1}{2} \sum_i \left\{ \pi + 3k^2 \left[(\dot{x}_i^1)^2 + (\dot{x}_i^2)^2 \right] + (\dot{x}_i^3)^2 \right\}} \quad \dots 83)$$

III.A.b. SOLUCION CON EL RHF

Para hacer el análisis del problema con el RHF, la función de onda orbital por ser antisimétrica la proponemos como un determinante

$$\Psi_{RHF}(z) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \psi_1(x_3) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \psi_2(x_3) \\ \psi_3(x_1) & \psi_3(x_2) & \psi_3(x_3) \end{vmatrix} \quad \dots 84)$$

a las funciones ψ_i las escribimos como:

$$\begin{aligned} \psi_1(r) &= M_0(z) V_{00}(p) \\ \psi_2(r) &= M_0(z) V_{01}(p) e^{i\varphi} \\ \psi_3(r) &= M_0(z) V_{01}(p) e^{i\varphi} \end{aligned} \quad \dots\dots 85)$$

Como ya hemos mencionado, la proyección de momento angular total la hacemos cero, lo que equivale a escoger una orientación conveniente de nuestro sistema de coordenadas, el eje Z lo hacemos coincidir con la dirección del vector momento angular, además, puesto que el Hamiltoniano es invariante ante rotaciones en 3 dimensiones, la energía

no se alterará por hacer la proyección igual a cero.

Calculando el valor de expectación del Hamiltoniano con la función 84) y minimizando respecto a los parámetros α y β , obtenemos

$$\begin{aligned} \alpha &= 1+2K \\ \beta &= 1+\frac{12}{5}K \end{aligned} \quad \text{----- 86)}$$

Resulta un potencial deformado con simetría axial en forma de prolato. La energía mínima en éste cálculo es:

$$E_{\text{EHF}}(\beta) = 5\sqrt{1+\frac{12}{5}K} + \frac{3}{2}\sqrt{1+2K} \quad \text{----- 87)}$$

Quando la interacción entre las partículas es pequeña, la energía exacta y del RHF coinciden:

$$E_{\text{EXC}}(\beta) = E_{\text{RHF}}(\beta) \approx \frac{13}{2} + \frac{15}{2}K \quad K \ll 1 \quad \text{----- 88)}$$

Para calcular la función del RHF en coordenadas de Jacobi, introducimos los operadores de creación:

$$\begin{aligned} a_{\alpha}^i &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{1+\frac{12}{5}K} \chi_{\alpha}^i - \frac{i p_{\alpha}^i}{\sqrt{1+\frac{12}{5}K}} \right] & \alpha = 1,2 \\ a_{\beta}^i &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{1+2K} \chi_{\beta}^i - \frac{i p_{\beta}^i}{\sqrt{1+2K}} \right] \end{aligned} \quad \text{----- 89)}$$

La función 84) del RHF la escribimos en términos de los operado-

res de creación como sigue:

$$\Psi_{\text{RHF}}(3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ a_1^i & a_1^i & a_1^i \\ a_2^i & a_2^i & a_2^i \end{vmatrix} |0\rangle \quad \text{--- 90)}$$

donde $|0\rangle$ es la función para el estado base del sistema dado

por:

$$|0\rangle = \pi^{-\frac{3}{4}} (1+2k)^{\frac{3}{8}} (1+\frac{12}{5}k)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{1+2k} \sum_1^3 (x_1^i)^2 + \sqrt{1+\frac{12}{5}k} \sum_1^3 [(x_1^i)^2 + (x_2^i)^2] \right\}} \quad \text{--- 91)}$$

Introducimos las transformaciones de los operadores de creación para pasar a coordenadas de Jacobi (Coordenadas con punto):

$$\dot{a}_3^i = \frac{1}{\sqrt{3}} [a_1^i + a_2^i + a_3^i]$$

$$\dot{a}_2^i = \frac{1}{\sqrt{6}} [a_1^i + a_2^i - 2a_3^i]$$

$$\dot{a}_1^i = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_1^i - a_2^i]$$

--- 92)

que substituidas en las ecuaciones 90) nos dan:

$$\Psi_{\text{RHF}}(3) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\dot{a}_1^1 \dot{a}_2^2 - \dot{a}_1^2 \dot{a}_2^1) |0\rangle \quad \text{--- 93)}$$

en donde $|0\rangle$ es la función del estado base en coordenadas punto, teniendo la misma forma que la ecuación 91), pues el cambio de coordenadas que hicimos es una transformación ortogonal tal que:

$$\sum_i^3 (X_i^x)^2 = \sum_i^3 (\dot{X}_i^x)^2 \quad \dots \text{94)}$$

La integral de traslape entre la función exacta y del RHF resulta:

$$(\Psi_{WCI} | \Psi_{RHF}) = \frac{(1+3k)(1+\frac{12}{5}k)(1+2k)^{\frac{3}{8}}}{[\frac{1}{2}(\sqrt{1+3k} + \sqrt{1+\frac{12}{5}k})]^9 [\frac{1}{2}(\sqrt{1+3k} + \sqrt{1+2k})] [\frac{1}{2}(1 + \sqrt{1+\frac{12}{5}k})] [\frac{1}{2}(1 + \sqrt{1+2k})]^{\frac{1}{2}}} \quad \dots \text{95)}$$

La comparación de las energías y del cuadrado de ésta última ecuación la tenemos graficada en las figuras 9 y 10 respectivamente. Otra vez hacemos notar que para $k=1$, la diferencia en energías es de un 2.8% respecto a la exacta, mientras que la aproximación en el cuadrado del traslape es de 87% aproximadamente.

III.B. PARTICION [1 2].

Si tenemos a las partículas ahora en la configuración $1s^2 1p$ hay dos posibilidades para formar éste estado; pueden estar las partículas 1 y 2 en S y la 3 en P o bien la partícula 1 con la 3 en S y la 2 en P. Para la parte orbital es la partición [1 2] y en diagramas de Young:

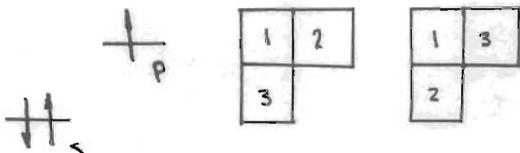


FIGURA 9. ENERGIAS EXACTA Y RHF
3 PARTICULAS PARTICION [13]

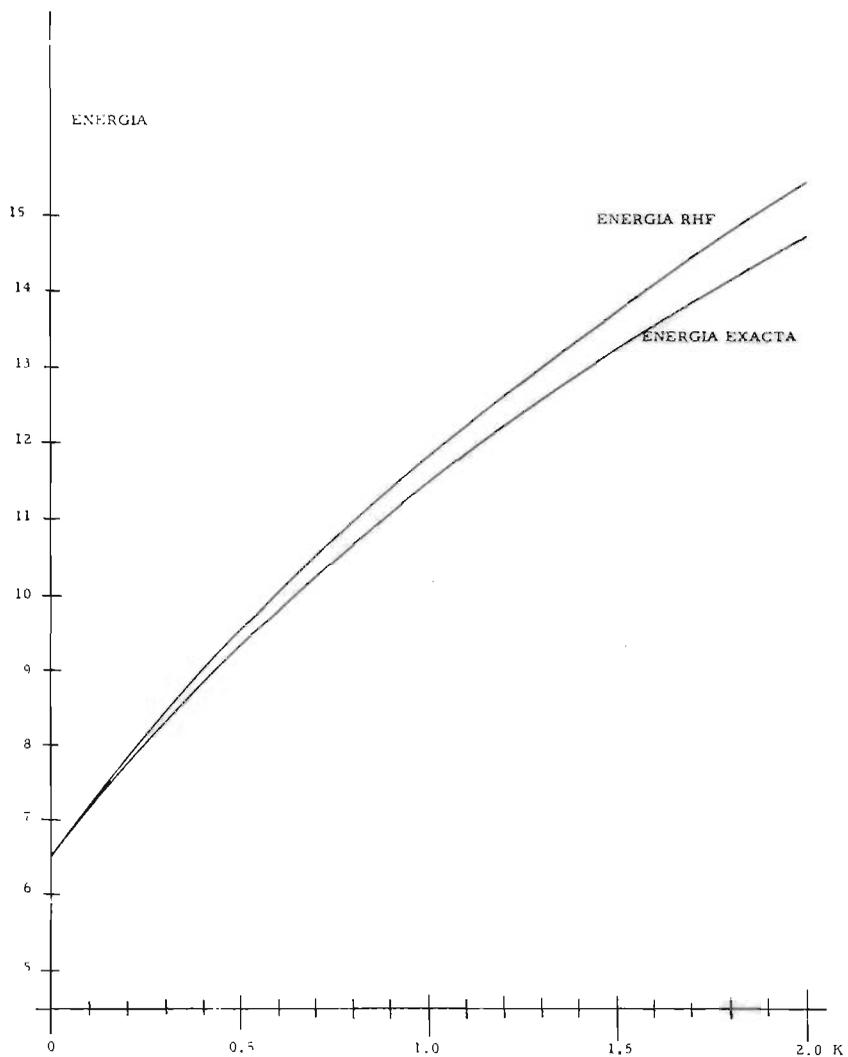
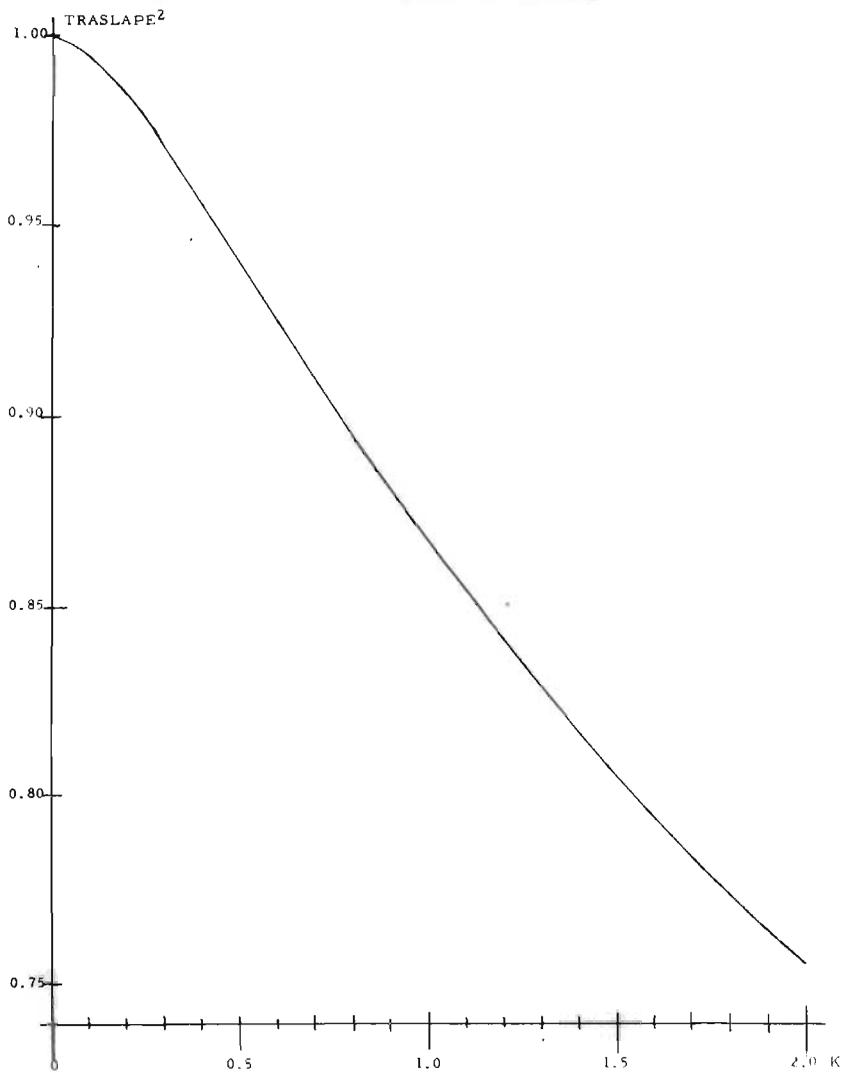


FIGURA 10. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y RHF
3 PARTICULAS PARTICION [1³]



III.B.a. SOLUCION EXACTA

La solución exacta para éste problema es un poco más elaborada que antes, pues ahora tenemos que sumar las funciones sobre las dos posibilidades de la configuración. La solución exacta para cada posibilidad que cumplen con las condiciones del problema, en términos de operadores de creación es:

Para la 1/a. posibilidad

$$\phi_{1exc}(3) = \hat{N}_2^3 |0\rangle \quad \text{--- 96)}$$

Para la 2/a. posibilidad

$$\phi_{2exc}(3) = \hat{N}_1^3 |0\rangle \quad \text{--- 97)}$$

La función de onda total para éste caso es la suma de las dos posibilidades de la siguiente manera:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \phi_{\nu} \chi_{\nu} \quad \text{--- 98)}$$

La energía exacta resulta:

$$E_{exc}(3) = \frac{3}{2} + 4\sqrt{1+3K} \quad \text{--- 99)}$$

III.B.b. SOLUCION CON EL RHF

En cuanto a la consideración de las dos posibilidades, la construcción de la función del RHF es completamente parecida. En términos

de operadores de creación las funciones de RHF para cada una de las posibilidades las proponemos como:

$$\phi_{\text{RHF}}(z) = \frac{1}{\sqrt{3}} [2a_3^3 - a_3^2 - a_3^1] |0\rangle \quad \text{--- 100}$$

y

$$\phi_{\text{RHF}}(z) = [a_3^2 - a_3^1] |0\rangle$$

donde las frecuencias $\sqrt{\alpha}$ y $\sqrt{\beta}$ las encontramos haciendo la minimización del Hamiltoniano con éstas funciones respecto a los parámetros α y β . Los resultados son los siguientes:

$$\alpha = 1 + 2k$$

$$\beta = 1 + \frac{12}{5}k \quad \text{--- 101}$$

las partículas están en un potencial deformado con simetría axial respecto del eje Z en forma de oblato.

El cálculo del valor de expectación del Hamiltoniano con las funciones 99) resulta:

$$E_{\text{RHF}}(z) = 3\sqrt{1+2k} + \frac{5}{2}\sqrt{1+\frac{12}{5}k} \quad \text{--- 103}$$

Para frecuencias pequeñas de interacción entre las partículas las energías exacta y RHF son iguales

$$E_{\text{exc}}(z) = E_{\text{RHF}}(z) \simeq \frac{11}{2} + 6k \quad k \ll 1$$

Transformando a coordenadas de Jacobi de una manera similar - a la que se hizo para el caso de la partición [1³], tenemos que las funci^ones del RHF para cada posibilidad en términos de operadores de creación resulta:

$$\phi_{1, \text{RHF}}(3) = a_2^3 |0\rangle \quad \phi_{2, \text{RHF}}(3) = a_1^3 |0\rangle \quad \dots 104)$$

La gráfica de las dos energías como función de k la encontramos - en la figura 11, en la que vemos que para k=1 la diferencia es de un 3.2% respecto a la exacta. El traslape de la función exacta y la del RHF es:

$$(\psi_{\text{EXC}}, \psi_{\text{RHF}}) = \frac{(1+4k)^2 (1+2k)^{5/4} (1+\frac{12}{5}k)^{5/8}}{\left[\frac{1}{2}(\sqrt{1+4k} + \sqrt{1+2k})\right]^4 \left[\frac{1}{2}(\sqrt{1+4k} + \sqrt{1+\frac{12}{5}k})\right]^4 \left[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+\frac{12}{5}k})\right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+2k})\right]} \quad \dots 104-a)$$

cuyo valor al cuadrado se encuentra en la figura 12 para cuando - variamos el parámetro k. Para k=1 la aproximación es de un 84% aproximadamente.

III.B.c. SOLUCION CON EL SHF

El análisis SHF proviene también de una combinación como en la ecuación 98) de funciones de onda orbitales para la consideración de las dos posibilidades para formar la partición [1 2] .

De igual manera resulta una deformación axial respecto al eje Z del potencial en el que se mueven las partículas, como resultado de la minimización del valor promedio de H respecto a los parámetros α y β asociados a la parte en Z y ρ ($\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$) respectivamente.

La energía del SHF resultante es:

$$E_{SHF}(3) = \frac{7}{2} \sqrt{1+2k} + 2 \sqrt{1+3k} \quad \text{----- } (104-b)$$

en la que para k pequeñas difiere de la exacta

$$E_{\text{exacta}}(3) \neq E_{SHF}(3) \approx \frac{4}{2} + \frac{13}{2}k \quad k \ll 1$$

La gráfica de la energía del SHF como función de k esta también en la gráfica 1-1. Esta energía se encuentra por encima de la exacta y de la del RHF. Para $k=1$ la diferencia de la energía SHF a la exacta es de 5.9%, aumentando respecto de la diferencia que tiene la energía RHF a la exacta, a pesar de que el traslape del SHF y exacta es casi igual al traslape del RHF y la exacta. Por éste motivo no se presenta el cálculo de la integral de traslape.

FIGURA 11. ENERGIAS EXACTA, RHF Y SHF
3 PARTICULAS PARTICION [1 2].

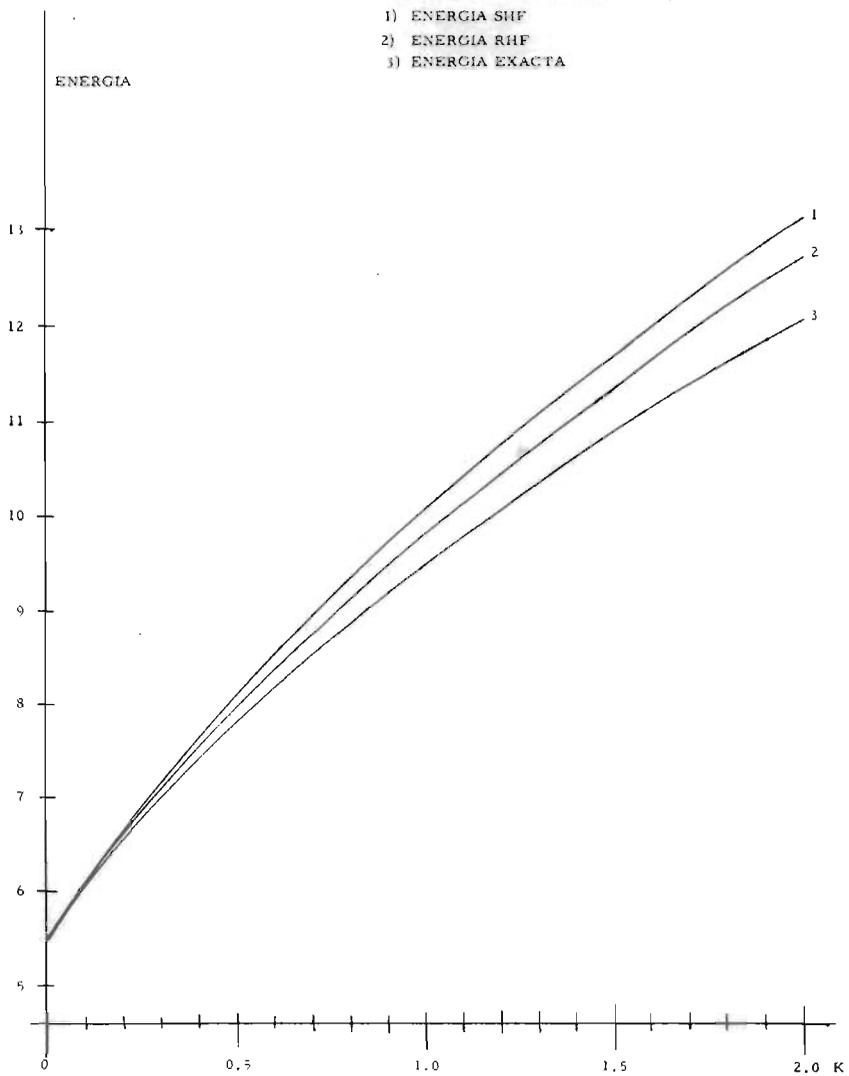
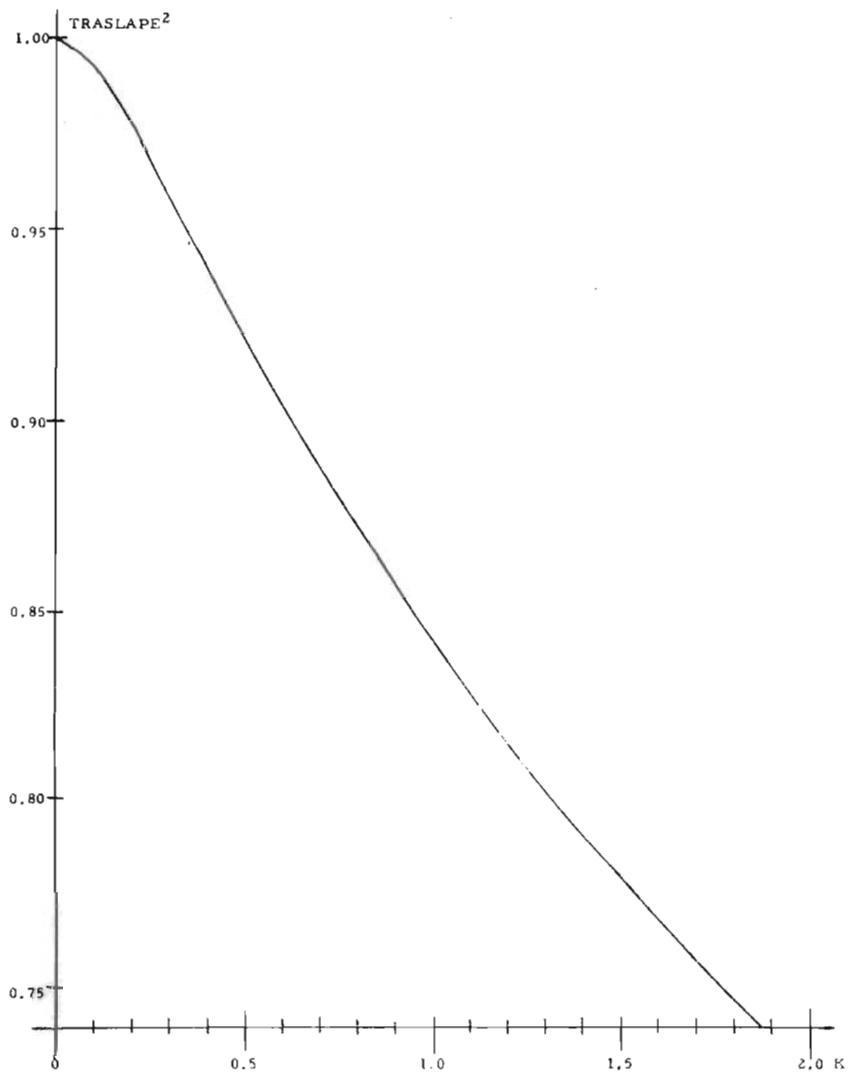


FIGURA 12. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y RHF
3 PARTICULAS PARTICION $\left[\begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$.



CAPITULO IV
PROBLEMA DE 4 PARTICULAS

De igual manera supondremos a 4 partículas iguales de spin $\pm \frac{1}{2}$ con masa m, en un potencial común de oscilador armónico de frecuencia ω , que interaccionan entre si con fuerzas de oscilador armónico de frecuencia \sqrt{k} .

El Hamiltoniano del sistema es claramente:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i^4 P_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^4 \gamma_i^2 + \sum_{\langle i, j \rangle}^4 |\gamma_i - \gamma_j|^2 \frac{k}{2} \quad \text{---105)}$$

que transformado a coordenadas relativas y de centro de masas es:

$$H = \frac{1}{2} [P^2 + R^2] + \frac{1}{2} [P^2 + (1+4k)\gamma^2] \quad \text{---106)}$$

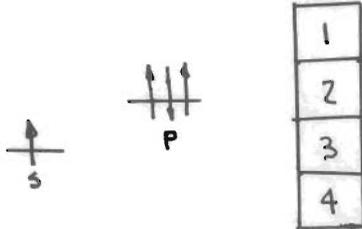
La solución exacta del problema es en general (provenientes de resolver la ecuación de Schrödinger) para la energía:

$$E_{\text{ex}}(4) = \left(\frac{3}{2} + 2N + L\right) + \left(\frac{3}{2} + 2n + l\right) \sqrt{1+4k} \quad \text{---107)}$$

La función de onda exacta dependerá de la partición, simetría y paridad del sistema.

IV.A. PARTICION $[1^4]$

Si consideramos que las partículas cierran la capa P, o sea que su configuración es $1s^2 2p^3$ teniendo las partículas spines contrarios en cada capa. Para estas condiciones la función orbital es totalmente antisimétrica formando la partición $[1^4]$.



IV.A.a. SOLUCION EXACTA

La solución exacta mínima en energía la obtenemos de la ecuación 107), que junto con la función de onda exacta resultan ser:

$$\Psi_{EXC}(4) = \begin{vmatrix} \hat{a}_1^1 & \hat{a}_1^2 & \hat{a}_1^3 \\ \hat{a}_2^1 & \hat{a}_2^2 & \hat{a}_2^3 \\ \hat{a}_3^1 & \hat{a}_3^2 & \hat{a}_3^3 \end{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} |0\rangle$$

$\hat{a}_i^j =$ operadores de creación. 109)
 $|0\rangle =$ función para el estado base de 4 partículas con funciones de oscilador armónico. 100)

$$E_{EXC}(4) = \frac{3}{2} + 15 \frac{\sqrt{1+4k}}{2}$$

es fácil comprobar que cumple la función de onda con la antisimetría - que hemos supuesto.

IV.A.b. SOLUCION CON EL RHF

La función del RHF que cumple con las mismas condiciones la proponemos como un determinante:

$$\Psi_{\text{RHF}}(4) = \frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) & \psi_1(4) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) & \psi_2(4) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \psi_3(3) & \psi_3(4) \\ \psi_4(1) & \psi_4(2) & \psi_4(3) & \psi_4(4) \end{vmatrix} \quad \text{--- 111)}$$

donde

$$\begin{aligned} \psi_1 &= N_0(z) V_{00}(p) \\ \psi_2 &= N_0(z) V_{01}(p) e^{i\varphi} \\ \psi_3 &= N_0(z) V_{01}(p) e^{-i\varphi} \\ \psi_4 &= N_1(z) V_{00}(p) \end{aligned} \quad \text{--- 112)}$$

La minimización del valor de expectación del Hamiltoniano con el determinante 111), respecto a los parámetros α y β resulta:

$$\alpha = \beta = 1 + \frac{10}{3}k \quad \text{--- 113)}$$

Hay una isotropía esférica en el potencial para ésta capa cerrada

La energía resultante de RHF es:

$$E_{\text{RHF}}(4) = 9 \sqrt{1 + \frac{10}{3}k} \quad \text{--- 114)}$$

Para cuando la interacción entre las partículas es pequeña, la energía exacta y del RHF son iguales:

$$E_{\text{exc}}(4) = E_{\text{RHF}}(4) \approx 9 + 15k \quad k \ll 1 \quad \text{--- 115)}$$

La función del RHF transformada a coordenadas relativas y de centro de masas, resulta de un proceso similar al de 3 partículas, utilizando las transformaciones de Jacobi para 4 partículas. Entonces la función del RHF en coordenadas punto es:

$$\Psi_{\text{RHF}}(4) = \begin{vmatrix} \dot{a}_1^T & \dot{a}_1^2 & \dot{a}_1^3 \\ \dot{a}_2^1 & \dot{a}_2^2 & \dot{a}_2^3 \\ \dot{a}_3^1 & \dot{a}_3^2 & \dot{a}_3^3 \end{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} | 0 \rangle \quad \text{--- 116)}$$

La integral de traslape resulta entonces:

$$(\Psi_{\text{ex}}, \Psi_{\text{RHF}}) = \frac{(1+4k)^{5/8} (1+\frac{10}{3}k)^{3/4}}{[\frac{1}{2}(\sqrt{1+4k} + \sqrt{1+\frac{10}{3}k})]^{15/2} [\frac{1}{2}(\sqrt{1+\frac{10}{3}k} + 1)]^{3/2}} \quad \text{--- 117)}$$

Las gráficas de las ecuaciones de las energías y traslape para el análisis exacto del RHF semuestran en las figuras 13) y 14) respectivamente. Observamos que para $k=1$ la diferencia en energías es de un 2.5% respecto a la exacta y en el traslape al cuadrado hay una aproximación de un 81%.

FIGURA 11. ENERGIAS EXACTA Y RHF
4 PARTICULAS PARTICION $[1^4]$.

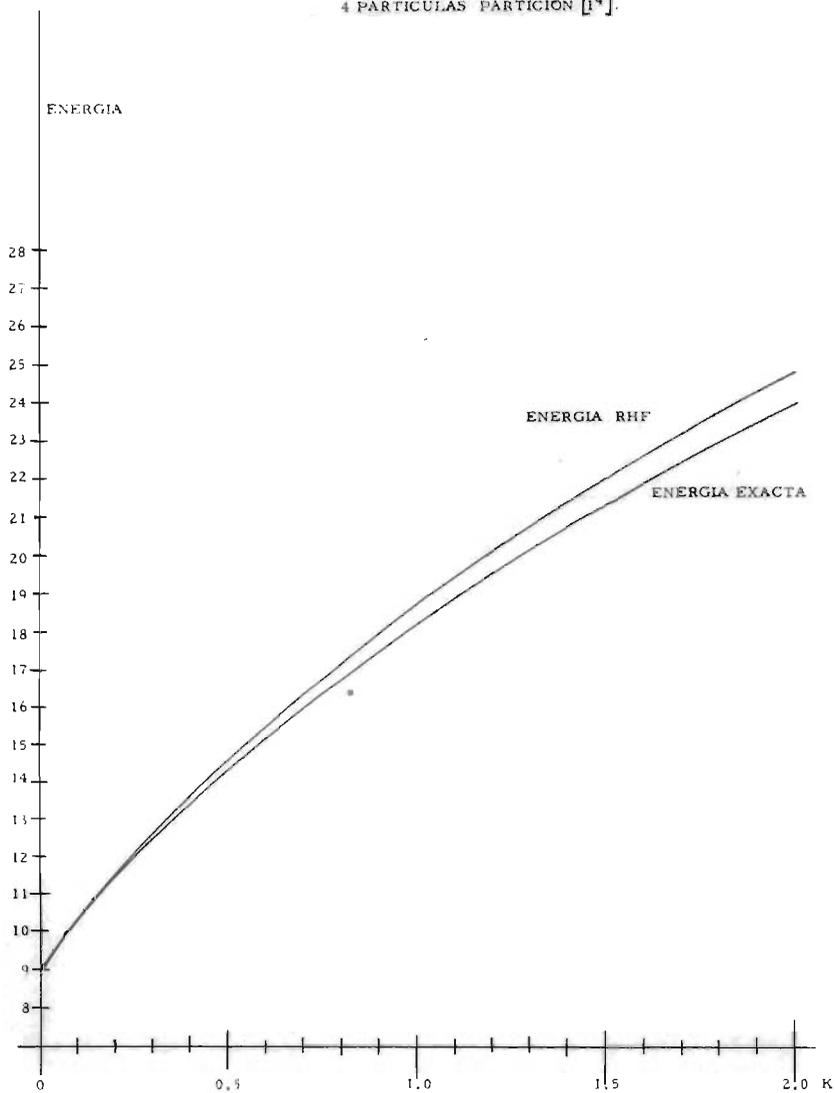
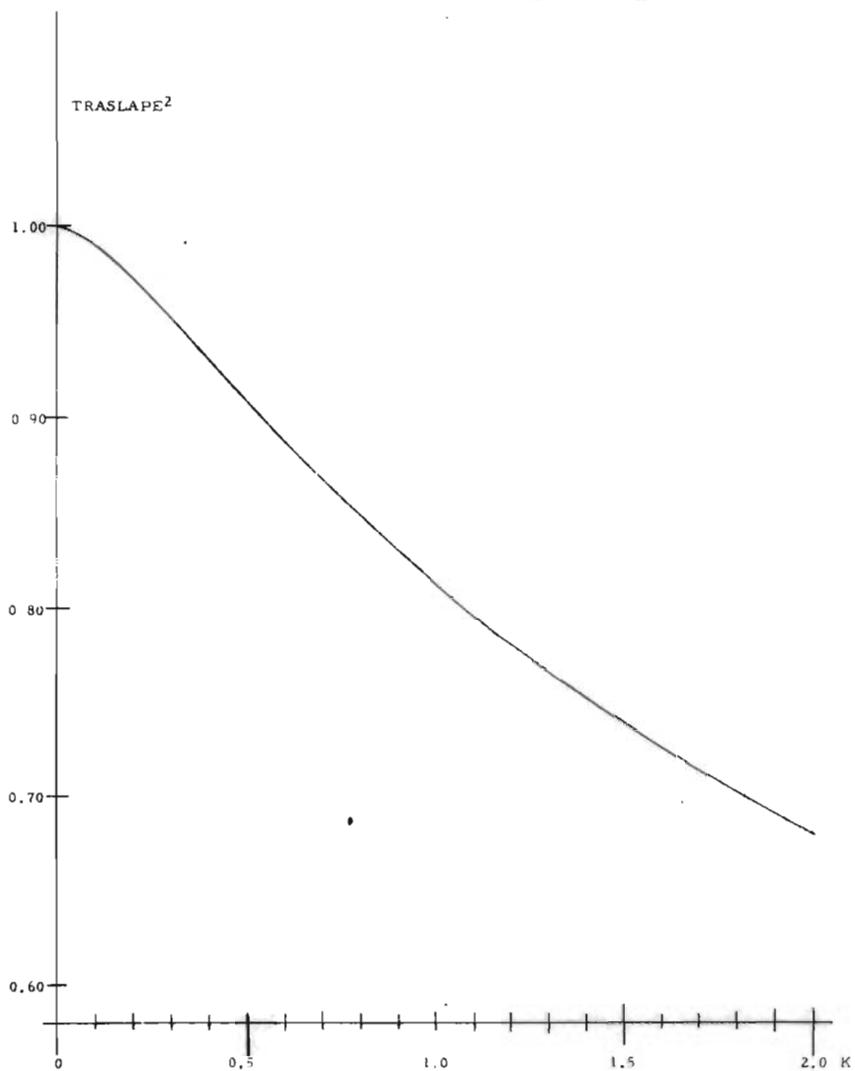


FIGURA 14. TRASLAPE AL CUADRADO ENTRE EXACTA Y RHF
4 PARTICULAS PARTICION [1⁴].



CAPITULO V

PROBLEMA ATOMICO DE 4 PARTICULAS

El último problema a resolver es la aplicación del método de HF para un sistema de 4 partículas, en particular se le va a aplicar para calcular la energía total del Berilio neutro en el estado base, para compararla con la energía total medida experimentalmente. Se va a utilizar el SHF con spin presentado en la segunda parte del capítulo I, en el que vamos a usar a funciones de oscilador armónico en tres dimensiones como base del espacio de Hilbert para desarrollar a las funciones aproximadas de cada partícula. Aquí vamos a poder ver otra vez que tan buena resulta la aproximación HF con funciones de oscilador armónico.

El Hamiltoniano de un problema Atómico considerando solamente los potenciales de interacción entre núcleo-electrón y electrón-electrón esta dado por:

$$H = \sum_{i=1}^2 H_0^i + \sum_{i < j=2}^2 V_{ij} \quad \dots\dots\dots 118)$$

donde $H_0^i = \frac{P_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{|r_i|}$ (119)

es el Hamiltoniano de la partícula i si no existiera interacción con los otros electrónes

$$V_{ij} = \frac{e^2}{|r_{ij}|} \quad \text{--- (120)}$$

es el potencial entre pares de electrónes con $r_{ij} = |r_i - r_j|$ distancia entre ellos.

Si pensamos en el caso del Berilio neutro, suponiendo a los 4 electrónes en los estados $1s^2 2s^2$. El Hamiltoniano (118) se reduce a:

(Z=4)

$$H^i = \sum_{i=1}^4 \frac{(P_i^i)^2}{2m} - \sum_{i=1}^4 \frac{ze^2}{|r_i^i|} + \sum_{i < j}^4 \frac{e^2}{|r_i^i - r_j^j|} \quad \text{--- (121)}$$

Transformando a coordenadas sin dimensiones con las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} r_s^i &= \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \underline{r}_s^i & P_s^i &= (m\omega\hbar)^{\frac{1}{2}} \underline{P}_s^i \\ t &= \sqrt{\frac{\hbar\omega}{(me^4/2\hbar^2)}} & \omega &= \end{aligned} \quad \text{--- (122)}$$

el Hamiltoniano se reduce a:

$$H = \frac{1}{2} e^2 \sum_{s=1}^4 (P_s^i)^2 - \sqrt{2} e \sum_{s=1}^4 \frac{z}{|r_s^i|} + \sqrt{2} e \sum_{s < t}^4 \frac{1}{|r_s^i - r_t^t|} \quad \text{--- (123)}$$

Las ecuaciones 119) y 120) para este caso son:

$$H_0^i = \frac{1}{2} \epsilon^2 p_i^2 - \frac{\sqrt{2} \epsilon z}{|r_i|} \quad \dots 123-a)$$

$$V_{ij} = \frac{\sqrt{2} \epsilon}{|r_i - r_j|}$$

Aplicando el método de HF proponemos como solución el determinante dado por la ecuación 2), que se reduce a:

$$\Psi_{\text{RHF}}(4) = \frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1) & \psi_1(2) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) & \psi_1(3) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_3) & \psi_1(4) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_4) \\ \psi_1(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1) & \psi_1(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) & \psi_1(3) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_3) & \psi_1(4) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_4) \\ \psi_2(1) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_1) & \psi_2(2) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_2) & \psi_2(3) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_3) & \psi_2(4) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma_4) \\ \psi_2(1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_1) & \psi_2(2) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_2) & \psi_2(3) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_3) & \psi_2(4) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma_4) \end{vmatrix} \quad \dots 124)$$

Por la misma configuración del sistema, tenemos el mismo estado orbital para cada 2 partículas, diferenciándose entre ellas por la proyección del spin. Esta configuración equivale a tener la partición [2 2]



De acuerdo con la ecuación 124) el valor de expectación del --

Hamiltoniano resulta ser

$$\langle H \rangle = 2 \int \psi_1^*(1) H_0(1) \psi_1(1) d\tau_1 + 2 \int \psi_2^*(1) H_0(1) \psi_2(1) d\tau_2$$

$$+ \iint \psi_1^*(1) \psi_1^*(2) V_{12} \psi_1(1) \psi_1(2) d\tau_1 d\tau_2 +$$

$$\begin{aligned}
 &+4 \iint \psi_2^*(1) \psi_2^*(2) V_{12} \psi_2(1) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 + \\
 &+4 \iint \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) V_{12} \psi_1(1) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 - \\
 &-2 \iint \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) V_{12} \psi_2(1) \psi_1(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots (126)
 \end{aligned}$$

A las funciones ψ_i las desarrollamos como en las ecuaciones

17) en términos de funciones S de oscilador armónico, cortando la serie para las cuatro primeras funciones:

$$\begin{aligned}
 \psi_1(r) &= c_0^1 M_0(r) + c_1^1 M_1(r) + c_2^1 M_2(r) + c_3^1 M_3(r) \quad \dots (127) \\
 \psi_2(r) &= c_0^2 M_0(r) + c_1^2 M_1(r) + c_2^2 M_2(r) + c_3^2 M_3(r) \quad \dots (127)
 \end{aligned}$$

o sea que el cálculo se lleva a 6 quanta, puesto que quanta = $2n+1=6$. Debe hallarse como primer paso, el valor para el parámetro ϵ que minimiza a la ecuación 126), pero a primera aproximación con: (Cálculo a 2 quanta)

$$\begin{aligned}
 c_0^1 &= 1 & c_1^1 &= 0 & c_2^1 &= 0 & c_3^1 &= 0 \\
 c_0^2 &= 0 & c_1^2 &= 1 & c_2^2 &= 0 & c_3^2 &= 0 \quad \dots (128)
 \end{aligned}$$

Antes hay que determinar de acuerdo con los anteriores desarrollos a los elementos de matriz de la forma siguiente:

$$\begin{aligned}
 &\langle M_1^1 l_1^1, M_2^1 l_2^1, \lambda \mu | \frac{1}{r_{12}} | M_1 l_1, M_2 l_2, \lambda \mu \rangle = \\
 &= \langle M_1^1 0, M_2^1 0, 00 | \frac{1}{r_{12}} | M_1 0, M_2 0, 00 \rangle = \\
 &\equiv \iint M_{M_1^1}(1) M_{M_2^1}(2) \frac{1}{r_{12}} M_{M_1}(1) M_{M_2}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots (129)
 \end{aligned}$$

Para hacer el cálculo de los elementos de matriz pasamos a --
 coordenadas relativas y de centro de masas

$$\underline{Y} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\underline{y}_1 - \underline{y}_2] \quad \text{----- 130)}$$

$$\underline{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\underline{y}_1 + \underline{y}_2]$$

para ello utilizamos los paréntesis de transformación propuestos y tabulados por Brody y Moshinsky . De la transformación se obtiene

$$\begin{aligned} &\langle m_1, 0, m_2, 0, 00 | \frac{1}{|\underline{Y}|} | m'_1, 0, m'_2, 0, 00 \rangle = \\ &= \sum_{\substack{N_L, m_L \\ m'_L, m'_L}} \left[\langle m_L, N_L, 0 | m_1, 0, m_2, 0, 0 \rangle \langle m'_L, N'_L, 0 | m'_1, 0, m'_2, 0 \rangle \cdot \right. \\ &\quad \left. \langle m_L, N_L, 00 | \frac{1}{|\underline{Y}|} | m'_L, N'_L, 00 \rangle \right] \quad \text{----- 131)} \end{aligned}$$

donde los dos primeros brakets son los paréntesis de transformación.

Por tratarse de interacciones centrales (en el sistema de coordenadas relativas y de centro de masas), el elemento de matriz se reduce a

$$\langle m_L, N_L, \lambda M | \frac{1}{|\underline{Y}|} | m'_L, N'_L, \lambda M \rangle = \delta_{m'_L m_L} \delta_{N'_L N_L} \delta_{\lambda \lambda} \langle m_L || \frac{1}{|\underline{Y}|} || m'_L \rangle \quad \text{----- 132)}$$

y como

$$\begin{aligned} \langle m_L || \frac{1}{|\underline{Y}|} || m'_L \rangle &= \sum_P B(m_L, m'_L, P) I_P \\ &= \int \rho_{m_L}(r) V(r) \rho_{m'_L}(r) / r^2 dr \quad \text{----- 133)} \end{aligned}$$

$I_P =$ INTEGRAL DE TALMI

Podemos expresar entonces el elemento de matriz (29) en términos de los coeficientes $B(n, l, n', l, p)$, de las integrales de Talmi y de los paréntesis de transformación:

$$\begin{aligned} & \langle n_1' 0, n_2' 0, 00 | \frac{1}{|r_{12}|} | n_1 0, n_2 0, 00 \rangle = \\ & = \sum_{\substack{p, n' \\ n_1, l, n', m}} B(n_1, n_2, p) I_p \langle n_1 0, n_2 0, 0 | n' l, n l, 0 \rangle \cdot \\ & \quad \cdot \langle n' l, n l, 0 | n_1' 0, n_2' 0, 0 \rangle \quad \dots (34) \end{aligned}$$

Entonces estas son las expresiones para los elementos de matriz del potencial. Tanto los Paréntesis de Transformación como los coeficientes $B(n, l, n', l, p)$ se encuentran tabulados en las mismas Tablas de Paréntesis de Transformación. Para éste caso de potencial central las integrales de Talmi toman una forma sencilla

$$I_p = \frac{p!}{\Gamma(p + \frac{3}{2})} \quad \dots (35)$$

Calculando el valor de expectación del Hamiltoniano (ecuación 123) con las expresiones (127) y utilizando la ecuación (34), a primera aproximación con las condiciones (128) obtenemos que:

$$\langle H \rangle = 5 \text{ eV} - 18.215 \text{ eV}$$

Minimizando respecto a ϵ resulta

$$\epsilon = 1.8215$$

con una energía mínima asociada a éste valor de

$$\langle H \rangle = - 16.59$$

el cual representa casi un 60% del valor experimental, cuyo valor es:

$$E_{\text{exp}} = - 28.74$$

las unidades de éstas energías son en múltiplos de la energía de amarre

del Hidrógeno en el estado base: $\frac{me^4}{2\hbar^2}$

Pasamos ahora a resolver las ecuaciones de HF 22) que para -
éste caso son

$$\sum_m \langle m' | H_0 | m \rangle C_m^k + \sum_n \sum_{m, m'} \sum_{\lambda} \left\{ C_{m'}^{\lambda} [2 \langle m' m' | V | m m \rangle - \langle m' m | V | m m \rangle] C_m^k \right\} = \epsilon^k C_m^k$$

ecuaciones en las que substituiremos $\epsilon = 1.8215$

Con la teoría del campo autoconsistente ya mencionado en capítulos anteriores resolvemos éste conjunto, de ecuaciones de eigenvalores, siendo 2 para éste caso. Como primera aproximación introducimos los coeficientes con los valores dados en la expresión 128) en el paréntesis

donde esta precisamente el término del potencial de interacción entre los electrones. Se resuelve la ecuación de eigenvalores y se encuentra un nuevo conjunto de coeficientes, los cuales se obtuvieron de los eigen vectores asociados a los 2 eigenvalores más bajos, correspondiendo el mínimo de éstos a la partícula 1 y el otro a la partícula 2. Se compara este conjunto nuevo de coeficientes con el anterior, si son iguales dentro de una cierta aproximación a nuestro arbitrio, hemos llegado a la autoconsistencia, si son distintos se vuelven a introducir en las ecuaciones de HF continuando el proceso hasta alcanzar la autoconsistencia.

Los cálculos de los elementos de matriz, de los coeficientes de HF y de las energías se hicieron en la computadora G.20 del Centro de Cálculo Electrónico de la UNAM, con los siguientes resultados:

$$\begin{array}{cccc} C_0^1 = 0.8865 & C_1^1 = 0.3587 & C_2^1 = 0.2189 & C_3^1 = 0.1939 \\ C_0^2 = -0.3165 & C_1^2 = 0.8330 & C_2^2 = -0.3447 & C_3^2 = 0.2950 \end{array}$$

Valores de los coeficientes que se introducen en la ecuación del valor de expectación del Hamiltoniano (26), resultando una energía:

$$\langle H \rangle = -21.37$$

aumentando a casi un 75% del valor experimental.

Variando el parámetro ϵ encontramos que el mínimo de la energía para el espacio de 4 dimensiones en el que estamos trabajando es:

$$\langle H \rangle = -21.97$$

con $\epsilon = 2.2515$

los coeficientes resultantes son:

$$\begin{array}{llll} C_0^1 = 0.93476 & C_1^1 = 0.2629 & C_2^1 = 0.1841 & C_3^1 = 0.1523 \\ C_0^2 = -0.2110 & C_1^2 = 0.8422 & C_2^2 = -0.3874 & C_3^2 = 0.3099 \end{array}$$

aumentando respecto del cálculo con $\epsilon = 1.8215$, a un 77% aproximadamente de la energía experimental.

En ambos cálculos de los coeficientes la autoconsistencia se alcanzó a la 4/a. iteración.

CONCLUSIONES

En todos los casos en los que se propuso el modelo del pseudoátomo, la solución exacta para la ecuación de Schrödinger era trivial y directa encontrar. Para cada caso se aplicó el método de Hartree-Fock haciendo las correspondientes comparaciones a la solución exacta. Durante las aplicaciones del HF se encontró una manera de hacer el análisis sin spin algo diferente de la forma que se usa el Hartree, pues se simetriza o antisimetriza la función orbital de acuerdo a las propiedades de simetría y de spin del sistema a resolver.

Lo esencial en la diferencia entre el SHF y RHF está en cuando se proyecta la simetría deseada. Para el RHF primero se proyecta y después se hace el análisis variacional, en cambio para el SHF, se hace el análisis con un determinante de Slater para la función y después se proyecta la simetría.

Para los 3 casos en los que se hizo el análisis de las dos maneras, demuestran que la diferencia en las energías de HF a la exacta, es menor en el RHF que en el SHF. El traslape de las funciones de onda orbitales de HF con la exacta, es también mejor para el RHF, aunque con un mejoramiento despreciable. Cuando se hizo el problema de

2 partículas con el SHF y el desarrollo en serie para las funciones de cada partícula se obtuvo una mejor energía, a pesar de que el traslape disminuyó insignificadamente.

Cuando la frecuencia del potencial de interacción entre partículas es del orden de la frecuencia del potencial común, con el aumento del número de partículas, la diferencia entre las energías de HF y -- exacta disminuye, al igual que disminuye el traslape entre las funciones correspondientes.

Haciendo la similitud al caso atómico, en donde la carga del núcleo es Z veces más grande que la carga de los electrones, el valor de k que nos debe interesar para nuestro modelo es para cuando k es Z veces menor que w. Puesto que siempre hacíamos la frecuencia del potencial común $w=1$, el parámetro k que nos interesa varía como $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ y $\frac{1}{4}$ para 2, 3 y 4 partículas respectivamente.

La diferencia de las energías y el correspondiente valor del traslape con la mejor aproximación de HF a la exacta para los valores de k expresados anteriormente son:

Z	k	dif. en energías exc. y HF	traslape ²
2	$\frac{1}{2}$	1.2%	97.4%
3	$\frac{1}{3}$	1.2%	97.0%
4	$\frac{1}{4}$	0.62%	96.0%

De estos valores y de acuerdo con las limitaciones del modelo, podemos afirmar que la aproximación de HF es buena tanto para la

energía como para la función de onda y va mejorando la aproximación conforme aumenta el número de partículas. Es de esperarse que mejore (al menos para la energía) la aproximación de HF cuando se hace el desarrollo en términos de una base completa para las funciones de cada partícula, como lo mostró el problema de 2 partículas $S=1$.

Para el cálculo de la energía total del Berilio, obtuvimos una aproximación de un 77% de la energía experimental con tan sólo 4 funciones de onda S de oscilador armónico, igualmente es de esperarse que se mejore más para cuando se aumente el número de términos en el desarrollo en serie. El cálculo de la energía es relativamente difícil por las complicaciones algebraicas que se presentan, pero con el uso de las funciones de oscilador armónico se facilita por los trabajos sistemáticos que se han desarrollado con estas funciones.

REFERENCIAS

- 1.- T.A. Brody y M. Moshinsky. Tablas de Paréntesis de Transformación. Monografías del Instituto de Física. UNAM 1960.
- 2.- S.M. Blinder. American Journal of Physics. Vol. 33 NO. 6 . June 1955. Basic Concepts of Self-Consistent-field-Theory.
- 3.- G. Ripka. Advances in Nuclear Physics Vol. 1. The Hartree-Fock Theory of Deformed Ligth Nuclei. Baranger-Vogt.
- 4.- M. Hamermesh. Group Theory. Addison and Wesley 1964.
- 5.- M. Moshinsky. American Journal of Physics. Vol. 36 NO. 1. January 1968. How Good is the Hartree-Fock Approximation ?.
- 6.- M. Moshinsky. Journal of Mathematical Physics Vol. 7 NO. 4. April 1966. Gelfand States and - The Irreducible Representations of The Symmetric Group.