

# Método variacional para átomos de muchos electrones

Ruslan I. Magaña Vsevolodovna <sup>†</sup>

*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México*

---

El Hamiltoniano para un átomo de  $N$  electrones es construido, se presentan diferentes enfoques para resolverlos. Se introduce el método variacional de Hartree-Fock y se explica en detalle el mtodo aplicado al átomo de Helio.

The Hamiltonian for an atom of  $N$  electrons is built, different approaches are presented to solve it. Variational Hartree-Fock is introduced and explained in detail applied to the Helium atom.

*Palabras claves: Método Variacional, Hartree-Fock, Helio.*

*Keywords: Variational Method, Hartree-Fock, Helium.*

---

## 1. Introducción

En este presente trabajo nos enfocaremos en la construcción del método variacional de Hartree-Fock. El problema de encontrar las solución de la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchas partículas resulta que es imposible hallar una solución analítica exacta, sin embargo se han desarrollado diversos métodos para resolver el problema haciendo aproximaciones en el Hamiltoniano para así de una manera determinar las energías de mi sistema [1]. Los métodos mas comunes son los métodos perturbativos [2], metodos variacionales de Hartree-Fock [3] y la Teoría de Funcionales de Densidad con sus extensiones [4, 5]. Y recientemente métodos algebraicos tales como el Modelo Vibron[6] y Supersimetría Molecular[7]. La determinación de los niveles energéticos de estados excitados es un tema que ha tenido mucha relevancia en la física atómica y requiere entender sus complicaciones. Para ello tenemos que entender la magnitud del problema que se tiene cuando se asume un número grande de electrones.

El estudio de la estructura de la materia requiere explorar los posibles métodos de solución, para ello en este trabajo se procede a desarrollar en detalle el método variacional a sistemas cuánticos, sin embargo se encuentran problemas de solución los cuales se tienen que hacer ciertas aproximaciones manteniendo todo el rigor de las reglas de la mecánica cuántica[8]. Por ejemplo; dado un sólido que está conformado por núcleos de átomos localizados y electrones libres dentro de una red periódica, el sistema debe ser resuelto como un problema de muchos cuerpos.

---

Recibido 11 de Marzo 2015. Aceptado 30 de Junio 2015

<sup>†</sup>**Dirección postal:** Carr. Cunduacán-Jalpa Km 1, Cunduacán Tabasco, México. A.P. 24 C.P. 86690. Tel.(+52)914 336-0928. **Correo electrónico:** ruslan\_mv@mail.ru

## 2. Hamiltoniano Molecular

Para obtener las propiedades de cualquier sistema cuántico es necesario resolver la ecuación de Schrödinger del sistema:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i), \quad (1)$$

donde el Hamiltoniano esta compuesto por la energía cinética y potencial las cuales deben estar definidas para todos los cuerpos que constituyen el sistema. El Hamiltoniano de un sistema de muchas partículas es :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \right] - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left[ 2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right. \\ & \left. + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

donde  $\vec{R}_i$  es la posición del núcleo con masa  $M_i$ , mientras que el electrón con posición  $\vec{r}_i$  y masa  $m_e$ . El primer y segundo término describen la energía cinética de los núcleos y de los electrones. El tercer término corresponde a la atracción coulombica electrón-núcleo y el cuarto término las repulsiones electrón-electrón y el último término al núcleo-núcleo. Vemos que si sustituimos (2) en (1) es imposible encontrar una ecuación exacta. Por lo que tendremos que hacer algunas aproximaciones al Hamiltoniano para encontrarle su solución.

## 3. Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que el núcleo es miles de veces más pesado que el electrón por lo que es mas lento, se puede que asumir que se encuentra fijo; esto hace que la densidad electrónica depende de la posición del núcleo y no de su velocidad. Se tiene ahora un conjunto de electrones moviendose dentro de un potencial externo generado por los núcleos atómicos. Así la energía cinética de los nucleos y sus interacciones son constantes. Entonces de la ecuación (2) se puede separar en una parte electrónica y otra nuclear.

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{elec}} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left[ 2 \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \\ \hat{H}^{\text{nucl}} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \end{aligned} \quad (3)$$

la función de onda del sistema se puede expresar entonces como el producto de la parte electrónica y nuclear,

$$\Psi^{\text{sistema}} = \psi^{\text{elec}}(\vec{r}_i) \psi^{\text{nucl}}(\vec{R}_i). \quad (4)$$

Mas adelante despreciaremos la energía cinética del núcleo debido a esta aproximación y veremos que las interacciones entre partículas tendrán un carácter perturbativo, además se necesita tener una dependencia de solo una coordenada que incluya en cuenta los términos de dos cuerpos como la repulsión interelectrónica.

#### 4. Hamiltoniano Atómico

Consideremos ahora un átomo de  $N$  electrones y un núcleo de carga  $Ze$ . Separamos el centro del masas del sistema para eliminar la energía cinética del centro de masas. La energía cinética total es:

$$\begin{aligned} T &= \frac{P_0^2}{2M_0} + \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M_0} \nabla_{R_0}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{R_i}^2, \end{aligned} \quad (5)$$

donde  $M_0$ ,  $M_e$  son las masas del núcleo y el electrón,  $R_0$  y  $P_0$  son la posición y el momento del núcleo y  $R_i$  y  $P_i$  son la posición y el momento del electrón. La coordenada del centro de masas es:

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{1}{M_0 + Nm_e} (M_0 \vec{R}_0 + m_e \vec{R}_1 + \dots + m_e \vec{R}_N) \\ &= \frac{1}{M_0 + Nm_e} \left( M_0 \vec{R}_0 + m_e \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \right). \end{aligned} \quad (6)$$

El Hamiltoniano de interacción será invariante por traslaciones y por tanto dependerá de las coordenadas

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_0. \quad (7)$$

Por eso se elige como coordenadas para el Hamiltoniano el conjunto  $(\vec{R}, \vec{r}_i)$ . Los gradientes serán <sup>1</sup>

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{R_0} &= \frac{M_0}{M_0 + Nm_e} \vec{\nabla}_R - \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{r_i} \\ \vec{\nabla}_{R_i} &= \frac{m_e}{M_0 + Nm_e} \vec{\nabla}_R + \vec{\nabla}_{r_i}, \end{aligned} \quad (8)$$

sustituimos (8) en (5) obtenemos

$$T = -\frac{\hbar^2}{2M_T} \vec{\nabla}_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{M_0} \sum_{i < j=1}^N \vec{\nabla}_{r_i} \cdot \vec{\nabla}_{r_j}, \quad (9)$$

donde  $M_T$  es la masa total del sistema y  $\mu = \frac{m_e M_0}{m_e + M_0}$  la masa reducida del sistema núcleo-electrón. Para construir el Hamiltoniano eliminamos la energía cinética del centro de masas y añadimos la interacción

$$V = \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r}_i) + \sum_{i < j=1}^N V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (10)$$

donde  $V_i(\vec{r}_i)$  representa la interacción del electrón  $i$  con el núcleo y  $V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$  la interacción entre el electrón  $i$  y el  $j$ . Así podemos escribir el Hamiltoniano como:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2\mu} + \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r}_i) + \sum_{i < j=1}^N W_{ij}, \quad (11)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética interna del átomo, el segundo a la interacción de un electrón y el núcleo (término a un cuerpo) y el tercero

<sup>1</sup>El cambio de coordenadas  $x_i \rightarrow x'_i$  se tiene que  $\frac{\partial}{\partial x'_i} = \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial x'_i} \frac{\partial}{\partial x_j}$

a términos a dos cuerpos. En general los sistemas atómicos no son relativistas. Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno el tamaño viene dado por la distancia característica:

$$a_0 = \frac{\hbar}{\alpha mc} \rightarrow p \sim \alpha mc \quad (12)$$

con  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hbar c}$ . Como la energía relativista es  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$  el sistema es más relativista cuanto más pequeño sea el cociente

$$\frac{pc}{mc^2} \sim \alpha \sim \frac{1}{137}, \quad (13)$$

y es suficiente utilizar la ecuación de Schrödinger para obtener una buena descripción. Sin embargo, existen efectos como la estructura fina del átomo de hidrógeno que corresponden a correcciones relativistas. En primera aproximación no relativista el potencial  $V_i$  viene dado por el potencial coulombiano, de la forma:

$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{Z\alpha\hbar c}{r_i}. \quad (14)$$

El término  $W_{ij}$  contiene la interacción entre electrones, que en general también se considera dada por el potencial coulombiano, y el término a dos cuerpos de la energía cinética. Este corresponde al último término de la ecuación (9) que depende de los momentos  $\vec{p}_i$  y  $\vec{p}_j$  de los dos electrones. Se denomina término de polarización de la masa y procede de que el centro de masas no coincide con la posición del núcleo. Por lo tanto se suele considerar:

$$W_{ij} = \frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{M_0} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j. \quad (15)$$

El término de polarización de la masa suele ser despreciable por ir dividido por la masa del núcleo y si se considera suele tratarse en teoría de perturbaciones.

## 5. Principio de Exclusión de Pauli

Se sabe que un electrón se puede escribir con tres coordenadas espaciales ( $\vec{r}$ ) y una orientación del espín ( $s$ ). Si analizamos un sistema de N electrones, su función de onda será una función de las coordenadas de cada una de las partículas. Siendo un sistema de fermiones se debe cumplir el principio de antisimetría o principio de exclusión, es decir un cambio en las coordenadas de dos partículas idénticas dentro de una función de onda da como resultado un cambio de signo en la función,

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N), \quad (16)$$

por lo tanto debemos de construir una función de onda antisimétrica general, para ello partimos de una función construída del producto de N funciones  $\varphi_j$ , (aquí  $j$  es el índice que hace referencia al estado(función) mientras  $i$  hace referencia a la partícula (coordenadas)),

$$\Psi(1, \dots, N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(i). \quad (17)$$

Introducimos el operador de permutaciones del grupo simétrico  $\hat{P}$  donde es sobre todas las posibles permutaciones, en este caso solo tenemos dos casos, donde  $p$  es el número de transposiciones:

$$\hat{P} = (-1)^p \Psi \begin{cases} 1 & \text{pares} \\ -1 & \text{impares} \end{cases}, \quad (18)$$

se puede antisimetrizar una función utilizando el operador antisimétrico

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}} (-1)^p \hat{P}. \quad (19)$$

Para un Hamiltoniano que contenga sólo términos a un cuerpo  $H = \sum_{i=1}^N h(i)$  tomando funciones que sean solución del Hamiltoniano  $h, h\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$  la función (17) es una solución exacta de la energía  $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$ . La función de onda se obtiene utilizando el operador de antisimetría:

$$\begin{aligned} \Psi_a = \mathcal{A}\Psi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N (-1)^p \prod_{i=1}^N \hat{P}\varphi_i(i) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N (-1)^p \prod_{i=1}^N \varphi_i(p(i)), \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (20)$$

el cual recibe el nombre de determinante de Slater. Para el caso simétrico, es simplemente la suma sobre el producto de todas las permutaciones,

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N \prod_{i=1}^N \hat{P}\varphi_i(i) \quad (21)$$

Por ejemplo, si tomamos el caso de el átomo de Helio, tenemos solo dos electrones entonces

$$\begin{aligned} \Psi_a(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_p (-1)^p \hat{P}\varphi_1(1)\varphi_2(2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)], \end{aligned} \quad (22)$$

y para el caso de un sistema bosónico con dos partículas,

$$\Psi_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)]. \quad (23)$$

### 5.1 Espín de la función de onda

Cuando la ecuación de Schrödinger se incluye el espín, la función de onda de una partícula es igual al producto de la parte espacial y la parte del espín

$$\Psi(\vec{r}, \vec{S}) = \varphi(\vec{r})\chi(\vec{S}). \quad (24)$$

La función onda para un sistema de N partículas , el cual tiene espín, es el producto de la parte espacial y la parte de espín,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \chi(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N), \quad (25)$$

de esta forma cuando se tiene un sistema de N identicos fermiones, las partes espaciales y espinoriales deben tener diferentes paridades pero con una paridad total antisimétrica:

$$\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \begin{cases} \Psi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \chi_s(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N), \\ \Psi_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \chi_a(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N) \end{cases}, \quad (26)$$

en el caso de un sistema de N identicos bosones, la función de onda debe ser simétrica, entonces la parte del espín y espacial deben tener la misma paridad:

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{S}_N) = \begin{cases} \Psi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \chi_a(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N), \\ \Psi_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \chi_s(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N) \end{cases}. \quad (27)$$

Por lo que para el caso del átomo de Helio donde tenemos dos electrones con dos espines de  $\frac{1}{2}$  tenemos:

$$\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{cases} [\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1)] \chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2), \\ [\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1)] \chi_a(\vec{S}_1, \vec{S}_2) \end{cases} \quad (28)$$

de donde del formalismo del momento angular, hay tres estados (tripletes) que son simétricos  $\chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2)$ :

$$\chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2) = \begin{cases} |1, 1\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_2 \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_2 + \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_2 \right), \\ |1, -1\rangle = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_2 \end{cases}, \quad (29)$$

y un estado (singlete) que es antisimétrico  $\chi_a(\vec{S}_1, \vec{S}_2)$ :

$$\chi_a(\vec{S}_1, \vec{S}_2) = \begin{cases} |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_2 - \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_2 \right), \end{cases} \quad (30)$$

las funciones anteriores son las funciones bases de las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones de  $O(3)$ , definamos la siguiente notación para el espín

$$\alpha(i) \equiv \chi_{\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}}(i) \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \beta(i) \equiv \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(i) \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (31)$$

así las funciones de onda de espn acopladas son:

$$\begin{aligned} S = 1 \quad \chi_s(1, 2) &= \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \\ S = 0 \quad \chi_a(1, 2) &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \end{cases} \end{aligned} \quad (32)$$

entonces las dos posibilidades de la función de onda total son:

$$\Psi_1(1, 2) = \Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_a(1, 2) \quad S = 0 \quad (33)$$

podemos notar que tenemos cuatro funciones de onda pero depende del espín  $S = 0$  son un singulete ó  $S = 1$  con un triplete. Ahora si consideramos tres electrones, por ejemplo para el caso de nitrógeno atómico con la configuración  $2p^3$ , la regla vectorial se debe aplicar dos veces, primero acoplar los dos espines para dar el singulete  $S = 0$  o triplete  $S = 1$  y después acoplar el tercer  $s = \frac{1}{2}$ . Esto nos da para el singulete  $S = \frac{1}{2}$  y para el triplete  $S = \frac{3}{2}$ . Hay un total de  $2^3 = 8$  estados. Es fácil encontrar los cuartetos  $S = \frac{3}{2}$  así  $\chi_s(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3)$  esta dado por:

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_3 \\
 \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_3 \right. \\
 &+ \left. \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_3 \right), \\
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_3 \right. \\
 &+ \left. \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_3 \right), \\
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_3
 \end{aligned} \tag{34}$$

que son simétricos bajo intercambios. Entonces el estado base  $^4S$  del átomo de N es

$$\Psi_{\frac{3}{2}, m_s} = \det |\varphi_{i, m_i}(\vec{r}_1) \varphi_{i, m_i}(\vec{r}_2) \varphi_{i, m_i}(\vec{r}_3)| \left| \frac{3}{2}, m_s \right\rangle, \tag{35}$$

donde la parte espacial es antisimétrica con  $i = 1, 2, 3$  que es el orbital y  $m_i$  su número cuantico y  $m_s = \pm \frac{3}{2}$  y las  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  son compañeras en los determinantes de Slater. Por otro lado para las funciones del espín para el doblete  $S = \frac{1}{2}$  son construidas a partir de los estados  $|s_1, s_2, s_3\rangle$  son ortogonales las cuatro funciones, mostremos el caso  $m_s = \frac{1}{2}$ :

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_A &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( w \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_3 \right. \\
 &+ w^2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_3 \\
 &+ w^3 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_3 \left. \right), \\
 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_B &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( w^{-1} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_3 \right. \\
 &+ w^{-2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_3 \\
 &+ w^{-3} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_3 \left. \right),
 \end{aligned} \tag{36}$$

para el caso  $m_s = -\frac{1}{2}$  solo hay que cambiar cada espín. Aquí  $w = \exp(2\pi i/3)$  es la raíz cúbica de 1. Notemos que bajo intercambios del electrón 1 y el 2, los estados  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_{A,B}$  se transforman entre sí. Las permutaciones cíclicas toman esos estados en permutaciones en potencias de  $w$  veces por si mismas. El resultado neto de esto es que no es posible diagonalizar el intercambio de operadores usando funciones bases de las representaciones irreducibles del espín  $S = \frac{1}{2}$ . Las funciones bases de los dobletes tipo A y B son funciones bases para una E doblemente degenerado del grupo  $P_3$  de permutaciones para tres objetos. Tal vez es mejor no preguntarse sobre cuales son los productos de las representaciones del espín en representaciones puramente orbitales.

## 6. Aproximación de campo central

El Hamiltoniano de un átomo de N electrones contendrá operadores a dos cuerpos, en particular la repulsión coulombiana entre electrones. Esto hace que la solución exacta sea muy complicada y sea necesario introducir aproximaciones. Hemos visto el Hamiltoniano general de las interacciones vamos a tener terminos como

- Término debido a las energías cinéticas interna del átomo (un cuerpo).
- Interacción de un electrón y núcleo (forzando a término de un cuerpo).
- Interacción de electrón-electrón o término de dos cuerpos de la energía cinética entre electrones.
- Interacción de núcleo-núcleo o término de dos cuerpos de la energía cinética entre núcleos.

Escribo “forzando” ya que tenemos dos partículas en esta interacción en las cuales depende obviamente de los términos individuales del vector de posición y de los vectores directores entre dos partículas. Para darle un tratamiento matemático más fácil utilizaremos la denominada aproximación de campo central. La idea es construir un campo central, un potencial que dependa sólo de las coordenadas  $\vec{r}_i$ , que tome en cuenta los términos a dos cuerpos (repulsión interelectrónica). Se divide el Hamiltoniano en dos partes :

$$\begin{aligned} H &= H_c + H_c' \\ H_c &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2\mu} + U(\vec{r}_i) \right), \end{aligned} \quad (37)$$

donde

$$U(r_i) = -\frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i<j=1}^N \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}} \right\rangle, \quad (38)$$

es el campo central que introduce un promedio de la repulsión del electrón  $i$  con el resto. Notemos que  $\frac{1}{2} \langle \sum_{i \neq j=1}^N \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}} \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum_{i<j=1}^N \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}} \rangle$ . La aproximación se motiva debido a que la componente más importante es de simetría esférica. El Hamiltoniano no central es:

$$\begin{aligned} H_c' &= -\sum_{i=1}^N \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i) \\ &= \sum_{i<j=1}^N \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} \right\rangle, \end{aligned} \quad (39)$$

que será una pequeña perturbación sobre  $H_c$  siempre y cuando se pueda aproximar.

### 6.1 Átomo de Helio

Veamos como las interacciones electrónicas rompen la degeneración de los estados y que no considerar la repulsión interelectrónica suele ser buena aproximación para  $Z$  altos. Tomemos el caso del átomo de Helio, con  $N = 2$  y  $U(r_i) = \sum_{i=1}^2 \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i}$ , donde  $H_c = h_1 + h_2$  con  $h_i = \frac{p_i^2}{2\mu} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i}$ . La solución para los hamiltoninos  $h_i$  son las de átomos hidrogenoides,  $h_i \varphi_{nlm_i m_s}(x_i) = E \varphi_{nlm_i m_s}(x_i)$  con  $E_n = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 \mu c^2 \frac{1}{n^2}$  donde  $x_i$  son la coordenadas espaciales y de espín de la partícula  $i$ . Por lo que nuestra función de onda es:

$$\Psi(1, 2) = \mathcal{A} \varphi_{n_1 l_1 m_1 m_{s1}}(x_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2 m_{s2}}(x_2), \quad (40)$$

para construir el estado de menor energía debemos tomar  $n_i = 1 \Rightarrow l_i, m_{li} = 0$ . Para que la función de onda no se anule, debemos tomar  $m_{s1} \neq m_{s2}$  y la función de onda

**Tabla 1.** Energía del estado fundamental para átomos con dos electrones, con unidades atómicas  $u.a. \equiv 27.2eV$ .

	$E_0 = -Z^2$	$E_0 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$	$Z_e = Z - \frac{5}{16}Z$	Exp
$H^-$	-1	-0.375	-0.473	-0.528
$He$	-4	-2.750	-2.848	-2.90
$Li^+$	-9	-7.125	-7.222	
$Be^{2+}$	-16	-13.50	-13.60	
$B^{3+}$	-25	-21.88	-21.97	
$C^{4+}$	-36	-32.25	-32.35	-32.4

resulante en el espín total  $S = 0$ . La energía es:

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2} &= -\frac{1}{2}Z^2\alpha^2\mu c^2\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right) \\ E_{11} &= -Z^2\alpha^2\mu c^2, \end{aligned} \quad (41)$$

Esta aproximación corresponde a no considerar la repulsión interelectrónica y solo es buena para  $Z$  altos. Una forma de tomar en cuenta la repulsión electrónica es realizar la aproximación de un núcleo apantallado considerando

$$U(r_i) = -\frac{(Z-s)\alpha\hbar c}{r_i}, \quad (42)$$

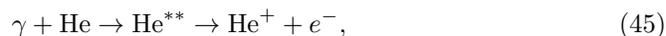
donde el parámetro  $s$ , toma en cuenta el apantallamiento,  $s$  se puede determinar por métodos variacionales y en este caso su valor es  $s = 5/16$ . En la tabla 1 comparamos una serie de cálculos. La primera columna corresponde a tomar la aproximación de campo central (donde no considerar la repulsión interelectrónica). La segunda columna corresponde a hacer teoría de perturbaciones a primer orden para dicha repulsión. La tercera columna corresponde a la aproximación de núcleo apantallado. Para que el átomo de Helio vemos que el efecto de antisimetría es importante. Aunque el Hamiltoniano no depende del spin, el hecho de que el estado fundamental del Hamiltoniano de campo central no sea no degenerado en los grados de libertad espaciales obliga a que éste venga dado por un estado de espín 0 (parahelio) y los estados de espín 1(ortohelio) sean siempre excitaciones. En el caso de considerar la repulsión interelectrónica como una perturbación el primer estado excitado vendrá dado por  $n_1 = 1$  y  $n_2 = 2$  (consideramos el caso  $l_1 = l_2 = 0$ ). La energía será:

$$\begin{aligned} E_{12} &= -\frac{1}{2}Z^2\alpha^2\mu c^2\left(1 + \frac{1}{4}\right) \\ &= -\frac{5}{8}Z^2\alpha^2\mu c^2, \end{aligned} \quad (43)$$

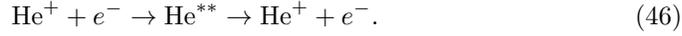
con las dos posibilidades antisimétricas de la función de onda

$$\begin{aligned} \Psi_{S=1}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{100}(\vec{r}_1)\varphi_{200}(\vec{r}_2) - \varphi_{100}(\vec{r}_2)\varphi_{200}(\vec{r}_1))\chi_+(1, 2) \\ \Psi_{S=0}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{100}(\vec{r}_1)\varphi_{200}(\vec{r}_2) + \varphi_{100}(\vec{r}_2)\varphi_{200}(\vec{r}_1))\chi_-(1, 2). \end{aligned} \quad (44)$$

La repulsión interelectrónica rompe la degeneración de los dos estados y como  $\frac{\alpha\hbar c}{r_{12}} \rightarrow \infty$  cuando  $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$ , la contribución mayor será para el estado  $S = 0$  que para  $S = 1$  pues este último caso la función de onda se anula para  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ . La energía  $E_{22} = -\frac{1}{4}Z^2\alpha^2\mu c^2$  es mayor que la energía de ionización  $E_{1\infty}$ . Los estados se encuentran en el continuo. Esto produce el efecto Auger, apareciendo resonancias en el espectro de absorción del He. En la reacción



la última transición se realiza sin emisión de un fotón pues estados  $\text{He}^{**}$  como el anterior tienen energías en el continuo del  $\text{He}^+ + e^-$  y se producen transiciones no radiativas. Aparecen como picos en las secciones eficaces de dichas reacciones. Se observa también en la reacción:



Para que el Hamiltoniano siga siendo invariante al intercambio de partículas el potencial central no debe depender de la partícula  $i$  elegida. Si consideramos que el electrón está a una distancia del núcleo  $r_i$  mucho mayor que el promedio de las demás ( $r_i \rightarrow \infty$ ), entonces  $r_{ij} \sim r_i$  luego de (38) se obtiene que:

$$\begin{aligned} U(r_i) &\sim -\frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{j \neq i, j=1} \frac{\alpha\hbar c}{r_i} \right\rangle \\ &= -\frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} + \left( \frac{N-1}{2} \right) \frac{\alpha\hbar c}{r_i}, \end{aligned} \quad (47)$$

o en el caso de tener pequeñas distancias ( $R_i \rightarrow 0$ ), entonces  $r_{ij} \sim r_i$  se tiene:

$$\begin{aligned} U(r_i) &\sim -\frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} + \frac{1}{2} \left\langle \sum_{j \neq i, j=1} \frac{\alpha\hbar c}{r_i} \right\rangle \\ &= -\frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} + cte \sim -\frac{Z\alpha\hbar c}{r_i}, \end{aligned} \quad (48)$$

por lo que vamos a considerar el campo central del Hamiltoniano como

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2\mu} + U(r_i) \right). \quad (49)$$

## 7. Método Hartree-Fock

Podemos construir el Hamiltoniano con tres términos;

- El primer término deberá contener la información de las energías cinéticas de mi átomo.
- El segundo término deberá contener las interacciones del electrón y el núcleo.

Estos dos últimos términos del Hamiltoniano lo contiene efectivamente a través de un potencial medio como la aproximación de un campo central para un átomo.

- Y por último necesitamos un término de interacción de repulsión entre electrón-electrón, término a dos cuerpos.

De esta manera,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2\mu} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}}. \quad (50)$$

Este último Hamiltoniano ya hemos hecho las aproximaciones de Born-Oppenheimer y de campo central. El primer término corresponde a la energía cinética interna del átomo con  $\mu = \frac{m_e M_0}{m_e + M_0}$  la masa reducida del sistema núcleo electrón el segundo término a la interacción de un electrón y núcleo (término de un cuerpo) y el último

término contiene la interacción entre electrones (término de dos cuerpos) donde el término de polarización se desprecia.

### 7.1 Configuración Electrónica

Quiero hacer un breve paréntesis sobre las implicaciones de tomar un campo central ya que se puede apreciar más la interpretación física de lo que se está trabajando con las ecuaciones. Si consideremos el campo central, el Hamiltoniano  $h_i$  es separable sobre cada electrón, tomando el caso del átomo de Helio, podemos escribir su ecuación de eigenvalores:

$$\begin{aligned} \hat{h}\varphi &= \epsilon\varphi \\ \left(\frac{p^2}{2\mu} + U(r)\right) \varphi_{nlm_l}(\vec{r})\chi_{\frac{1}{2},m_s} &= \epsilon\chi_{\frac{1}{2},m_s}, \end{aligned} \quad (51)$$

donde los estados

$$\varphi_{nlm_l m_s}(x) = \varphi_{nlm_l}(\vec{r})\chi_{\frac{1}{2},m_s}, \quad (52)$$

se llaman orbitales atómicos. Para el caso central, la energía de los orbitales será en general,

$$\epsilon \equiv \epsilon_{nl}, \quad (53)$$

dependiente de  $n$  y  $l$ . Tomemos la función de onda de un sistema antisimétrico por lo que se puede reescribir en términos del determinante de Slater (20);

$$\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) \cdots \varphi_{n_N l_N m_{l_N} m_{s_N}}(x_N)], \quad (54)$$

vemos que la función de onda de esta manera no tiene momento angular definido y está degenerada tantas veces como posibilidades tengamos para la elección de  $(m_l, m_s)$  sin que haya dos electrones con todos los números cuánticos iguales puesto que la energía solo depende de los valores  $(n_i, l_i)$  dada por  $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{n_i l_i}$ . Tiene la tercera componente de momento angular total  $M_L = \sum_{i=1}^N m_{l_i}$  y tercera componente de espín total  $M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i}$  definidos, y por tener definidas también las de cada electrón son combinaciones lineales de funciones de momento angular orbital total y spin definidos. Para operadores simétricos a un cuerpo la antisimetría es irrelevante, pero si consideramos a dos o más cuerpos es importante. Por ejemplo para el átomo de Helio  $H'_c$  rompe la degeneración debido a las diferentes simetrías orbitales y de espín posibles, (vease apéndice). Si consideramos solo la aproximación de campo central, la energía solo depende de la distribución en  $n$  y  $l$  de los electrones. Eso es lo que se denomina configuración electrónica del átomo. Para cada pareja de valores  $nl$  tenemos  $2(2l+1)$  posibles estados correspondientes a diferentes valores de  $m_l$  y  $m_s$ . Cuando están todos los estados ocupados se dice que la capa está cerrada. Todos los electrones en una misma capa  $nl$  son electrones en una misma capa se dice que son electrones equivalentes. Los electrones fuera de capa cerrada se denominan electrones de valencia. Estos son los responsables de las propiedades químicas del átomo. Para capas no cerradas la degeneración para la capa  $i$  viene dada por las posibles combinaciones de los valores  $m_l = -l, \dots, l$  y  $m_s = -\frac{1}{2}$  para los  $\nu_i$  electrones de la capa, la cual viene dada por las combinaciones de  $\delta_i$  elementos tomados de  $\nu_i$  en  $\nu_i$  como  $d_i = \binom{\delta_i}{\nu_i} = \frac{\delta_i!}{\nu_i!(\delta_i - \nu_i)!}$  siendo  $\delta_i = 2(2l_i + 1)$  el número de estados para cada electrón. Para una capa cerrada  $\nu_i = \delta_i \Rightarrow d_i = 1$  puesto que hay una sola forma de

poner todos los electrones con números cuanticos diferentes. La degeneración total será el producto de las degeneraciones de cada capa  $D = \prod_{\text{capa } i} d_i$ , por ejemplo:

$$\begin{array}{ll} \text{He}^2 & 1s^2 \\ \text{Li}^3 & 1s^2s \\ \text{Be}^4 & 1s^2s^2 \\ \text{Ar}^{18} & 1s^2s^22p^63p^6, \end{array} \quad (55)$$

que corresponden a las configuraciones electrónicas de los estados fundamentales para dichos átomos. Al introducir el Hamiltoniano  $H'_c$  se rompe la degeneración de la configuración electrónica y los estados se clasifican por el momento angular orbital total  $L$  y espín total  $S$  pues  $[H, \vec{L}] = [H, \vec{S}] = 0$ . Estos estados se denominan términos espectrales de la configuración electrónica. Si en lugar de introducir términos a dos cuerpos introducimos interacciones spin-órbita del tipo:

$$H_{LS} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \xi(r_i) = -\frac{Z\alpha\hbar}{2\mu^2c} \frac{1}{r_i^3}, \quad (56)$$

La contribución del spin-órbita crece rápidamente con  $Z$ , para el caso de átomos hidrogenoides va como a la cuarta potencia de  $Z$ . Para la repulsión electrónica la variación con  $Z$  es menor y hace que aunque domina para  $Z$  bajos, el espín-órbita pasa a dominar para  $Z$  altos. Por lo tanto para  $Z$  bajos la degeneración se rompe primero debido al Hamiltoniano  $H'_c$  de forma que para cada configuración electrónica la energía depende además del momento angular orbital total  $L$  y espín total  $S$ . La interacción spin-órbita  $H_{LS}$  es una perturbación que rompe la degeneración para los términos en función del momento angular total  $J$  al que se acomplan dando lugar a los multipletes que forman la estructura fina del átomo. Cabe mencionar que también hay una estructura hiperfina debida a la interacción con momentos multipolares del núcleo. Expresemos la función antisimétrica de una manera simplificada,

$$\Psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_{\alpha_1}(x_1) \cdots \varphi_{\alpha_N}(x_N)], \quad (57)$$

aquí  $\alpha_i$  son todos los números cuánticos del orbital  $i$ , dicho de otras palabras  $i$  es el número que corre sobre el número total de electrones, por ejemplo si hay 2 electrones,  $i = 1, 2$ . Vamos a pedir que nuestras funciones de onda deberán ser normalizadas y además ortogonales, esto surge en analogía que las funciones pueden ser expandidas por una serie de funciones ortonormales:

$$\Psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi(x), \quad (58)$$

en donde las funciones  $\varphi_n(x)$  son tomadas aquí como los vectores bases de un espacio de Hilbert en infinitas dimensiones. Para nuestro caso debido a que la ecuación de Schrödinger es una ecuación lineal entonces de acuerdo con el principio de superposición, podemos escribir la superposición lineal de muchas funciones de onda que describen varios estados permitidos del sistema, son cuadrados integrables y completos así,

$$|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\varphi\rangle, \quad (59)$$

donde  $a_i$  es un número complejo, recordando esos conceptos podemos pedir que

$$\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij}, \quad (60)$$

## 7.2 Método Variacional

Para obtener el estado fundamental se plantea la ecuación variacional,

$$\delta\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = 0 \equiv \langle\delta\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = 0, \quad (61)$$

El método variacional nos asegura que la energía del estado fundamental,

$$E_0 \leq \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle, \quad (62)$$

por lo que se busca un mínimo para el valor esperado del Hamiltoniano. Ya que el valor esperado del Hamiltoniano es la energía de un sistema,

$$E = \langle\hat{H}\rangle = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}. \quad (63)$$

El cálculo de este valor esperado del Hamiltoniano (50) en general es complicado ya que hay muchos términos y hay que sistematizar el cálculo para facilitar el cálculo. Por tal razón podemos separar el Hamiltoniano en términos de un cuerpo y dos cuerpos. Por simplicidad tomemos los términos de un cuerpo y dos cuerpos de la ecuación (50) como:

$$\begin{aligned} V_i &= \frac{p_i^2}{2\mu} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} \\ W_{r_{ij}} &= \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (64)$$

entonces

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2\mu} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{\alpha\hbar c}{r_{ij}} \\ H &= \sum_{i=1}^N V_i + \sum_{i<j=1}^N W_{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (65)$$

consideremos dos funciones no ortogonales

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, \dots, r_N)' &= \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i) \\ \Phi(r_1, \dots, r_N)' &= \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i), \end{aligned} \quad (66)$$

los elementos de matriz de un cuerpo y dos cuerpo son entonces

$$\begin{aligned} \langle\Phi'|\sum_{i=1}^N V(r_i)|\Psi'\rangle &= \langle\Phi'|\Psi'\rangle \sum_{i=1}^N \langle\phi_i|V|\varphi_i\rangle B_{ij} \\ \langle\Phi'|\sum_{i<j=1}^N W(r_{ij})|\Psi'\rangle &= \frac{1}{2}\langle\Phi'|\Psi'\rangle \sum_{i,j,k,l=1}^N \langle\phi_i\phi_j|W|\varphi_k\varphi_l\rangle \\ &\quad \times \{B_{ki}B_{lj} - B_{kj}B_{li}\}, \end{aligned} \quad (67)$$

siendo  $B_{ij}$  la matriz inversa a  $A_{ij} = \langle\phi_i|\varphi_j\rangle$ . Primero calculemos el producto de las dos funciones.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi' | \Psi' \rangle &= \sqrt{N!} \langle \Phi | \mathcal{A} | \Psi \rangle \\
&= \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^p \langle \phi_1(1) \dots \phi_N(N) | \varphi_1(p(1)) \dots \varphi_N(p(N)) \rangle \\
&= \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^p \langle \phi_1(1) \dots \phi_N(N) | \varphi_{p^{-1}(1)}(1) \dots \varphi_{p^{-1}(N)}(N) \rangle \\
&= \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^p \langle \phi_1(1) \dots \phi_N(N) | \varphi_{p'(1)}(1) \dots \varphi_{p'(N)}(N) \rangle \\
&= \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^p \langle \phi_1 | \varphi_{p'(1)}(1) \rangle \dots \langle \phi_N | \varphi_{p'(N)}(N) \rangle \\
&= \det(A),
\end{aligned} \tag{68}$$

donde el determinante de A desarrollado por la fila  $i$  es igual a  $\det(A) = \sum_{j=1}^N A_{ij} \alpha_{ij}$  con  $\alpha_{ij} = \det(A) B_{ji}$  y  $B = A^{-1}$ . Ahora calculemos el valor esperado para un cuerpo,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi' | V(i) | \Psi' \rangle &= \sqrt{N!} \langle \Phi | \sum_{i=1}^N V(i) | \mathcal{A} | \Psi \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^p \langle \phi_1(1) \dots \phi_N(N) | V(i) | \varphi_1(p(1)) \dots \varphi_N(p(N)) \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^p \langle \phi_1 | \varphi_{p(1)} \rangle \dots \langle \phi_i | V | \varphi_{p(i)} \rangle \dots \langle \phi_N | \varphi_{p(N)} \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \det(C^i),
\end{aligned} \tag{69}$$

siendo matrices  $C_{kl}^i = \langle \phi_k | \varphi_l \rangle = A_{kl}$  si  $k \neq i$  y  $C_{kl}^i = \langle \phi_i | V | \varphi_l \rangle$  para  $k = i$ , desarrollando por la fila  $i$ ,

$$\langle \Phi' | \sum_{i=1}^N V(i) | \Psi' \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_{ij}^i \tilde{\alpha}_{ij}^i, \tag{70}$$

pero los menores  $\tilde{\alpha}_{ij}^i$  de las matrices  $C^i$  son iguales a los de la matriz  $A$ ,  $\alpha_{ij}$  luego

$$\begin{aligned}
\langle \Phi' | \sum_{i=1}^N V(i) | \Psi' \rangle &= \sum_{i,j=1}^N \sum_{j=1}^N C_{ij}^i \alpha_{ij} \\
&= \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_i | V | \varphi_j \rangle B_{ij} \det(A) \\
&= \langle \Phi' | \Psi' \rangle \sum_{i,j=1}^N \langle \phi_i | V | \varphi_j \rangle B_{ij},
\end{aligned} \tag{71}$$

en el caso particular  $\Phi' = \Psi'$  tenemos una expresión para los valores esperados de un cuerpo y dos cuerpos,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi' | \sum_{i=1}^N V(i) | \Phi' \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{\alpha i} | V | \varphi_{\alpha i} \rangle \\
\langle \Phi' | \sum_{i=1}^N W(i, j) | \Phi' \rangle &= \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \{ \langle \varphi_{\alpha i} \varphi_{\alpha j} | W | \varphi_{\alpha i} \varphi_{\alpha j} \rangle - \langle \varphi_{\alpha i} \varphi_{\alpha j} | W | \varphi_{\alpha j} \varphi_{\alpha i} \rangle \},
\end{aligned} \tag{72}$$

donde hemos introducido  $\alpha_k$  el conjunto de números cuánticos  $n_k, l_k, m_{lk}, m_{sk}$  por lo tanto debemos calcular los valores esperados,

$$\begin{aligned} I_i &\equiv \langle \varphi_{\alpha i} | V | \varphi_{\alpha i} \rangle \\ J_{ij} &\equiv \langle \varphi_{\alpha i} \varphi_{\alpha j} | W | \varphi_{\alpha i} \varphi_{\alpha j} \rangle \\ K_{ij} &\equiv \langle \varphi_{\alpha i} \varphi_{\alpha j} | W | \varphi_{\alpha j} \varphi_{\alpha i} \rangle, \end{aligned} \quad (73)$$

en donde las funciones de los orbitales se escriben como:

$$\varphi_{nlm_l m_s}(x) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm_l}(\hat{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}, \quad (74)$$

que en notación integral es:

$$\begin{aligned} I_{nl} &= \int \varphi_{nlm_l}^*(\vec{r}) |V| \varphi_{nlm_l}(\vec{r}) d^3 r \\ J_{ij} &= \int \varphi_{n_i l_i m_{i l_i}}^*(\vec{r}) \varphi_{n_j l_j m_{j l_j}}^*(\vec{r}) |W| \varphi_{n_i l_i m_{i l_i}}(\vec{r}) \varphi_{n_j l_j m_{j l_j}}(\vec{r}) d^3 r \\ K_{ij} &= \int \varphi_{n_i l_i m_{i l_i}}^*(\vec{r}) \varphi_{n_j l_j m_{j l_j}}^*(\vec{r}) |W| \varphi_{n_j l_j m_{j l_j}}(\vec{r}) \varphi_{n_i l_i m_{i l_i}}(\vec{r}) d^3 r, \end{aligned} \quad (75)$$

veamos el problema para átomos de dos electrones, tomando la ecuación (22),

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{\alpha 1}(x_1) \varphi_{\alpha 2}(x_2) - \varphi_{\alpha 1}(x_2) \varphi_{\alpha 2}(x_1)] . \quad (76)$$

Ahora ya tenemos las herramientas para calcular el valor esperado (63) del Hamiltoniano (65) utilizando (72) teniendo como resultado,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle \varphi_{\alpha 1} | V_1 | \varphi_{\alpha 1} \rangle + \langle \varphi_{\alpha 2} | V_2 | \varphi_{\alpha 2} \rangle + \\ &\langle \varphi_{\alpha 1} \varphi_{\alpha 2} | W_{12} | \varphi_{\alpha 1} \varphi_{\alpha 2} \rangle - \langle \varphi_{\alpha 1} \varphi_{\alpha 2} | W_{12} | \varphi_{\alpha 2} \varphi_{\alpha 1} \rangle, \end{aligned} \quad (77)$$

siendo funciones de onda  $\Psi$  están normalizadas,  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . Escribiendolo en forma integral

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \int \varphi_{\alpha 1}^*(\vec{r}) |V_1| \varphi_{\alpha 1}(\vec{r}) d^3 r + \int \varphi_{\alpha 2}^*(\vec{r}) |V_2| \varphi_{\alpha 2}(\vec{r}) d^3 r \\ &+ \int \varphi_{\alpha 1}^*(\vec{r}) \varphi_{\alpha 2}^*(\vec{r}) |W_{12}| \varphi_{\alpha 1}(\vec{r}) \varphi_{\alpha 2}(\vec{r}) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &- \int \varphi_{\alpha 1}^*(\vec{r}) \varphi_{\alpha 2}^*(\vec{r}) |W_{12}| \varphi_{\alpha 2}(\vec{r}) \varphi_{\alpha 1}(\vec{r}) d^3 r_1 d^3 r_2. \end{aligned} \quad (78)$$

La variación en la función  $\Psi$  se plantea realizando variaciones sobre los orbitales  $\varphi_{\alpha i}(x)$  y se minimiza la energía. Sin embargo, estas variaciones no pueden ser arbitrarias, sino que tienen que mantener la ortonormalidad de los orbitales  $\langle \varphi_{\alpha i} | \varphi_{\alpha j} \rangle = \delta_{ij}$ .

$$\langle \varphi_{\alpha 1} | \varphi_{\alpha 1} \rangle = \langle \varphi_{\alpha 2} | \varphi_{\alpha 2} \rangle = 1 \quad \langle \varphi_{\alpha 1} | \varphi_{\alpha 2} \rangle = \langle \varphi_{\alpha 2} | \varphi_{\alpha 1} \rangle = 0, \quad (79)$$

para mantener estas condiciones utilizamos el método de multiplicadores de Lagrange.

$$\begin{aligned} \delta \left[ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \lambda_{11} \langle \varphi_{\alpha 1} | \varphi_{\alpha 1} \rangle - \lambda_{22} \langle \varphi_{\alpha 2} | \varphi_{\alpha 2} \rangle - \right. \\ \left. \lambda_{12} \langle \varphi_{\alpha 1} \varphi_{\alpha 2} | \varphi_{\alpha 1} \varphi_{\alpha 2} \rangle - \lambda_{21} \langle \varphi_{\alpha 1} \varphi_{\alpha 2} | \varphi_{\alpha 2} \varphi_{\alpha 1} \rangle \right] = 0, \end{aligned} \quad (80)$$

que corresponde a la primera ecuación de la condición de variación (61). Por lo que la segunda ecuación corresponderá a la variación  $\delta \varphi_{\alpha i}^*(x_i)$  sobre (78). La conjugada de la ecuación (80) obtenemos que:

$$\lambda_{12} = \lambda_{21}^*, \quad (81)$$

por lo tanto la matriz  $\lambda$  es hermitiana cuadrada que puede ser diagonalizable,

$$A \lambda A^{-1} = \epsilon, \quad (82)$$

hacemos la transformación  $\tilde{\varphi}_{\alpha i}(x) = a_{il}\varphi_{\alpha l}(x)$  que para el caso de dos partículas,

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_{\alpha 1}(x) &= a_{11}\varphi_{\alpha 1}(x) + a_{12}\varphi_{\alpha 2}(x) \\ \tilde{\varphi}_{\alpha 2}(x) &= a_{21}\varphi_{\alpha 1}(x) + a_{22}\varphi_{\alpha 2}(x)\end{aligned}\quad (83)$$

se obtiene que

$$\tilde{\Psi} = \det A\Psi = \Psi, \quad (84)$$

ya que  $\det A = 1$ . Haciendo la variación arbitraria  $\delta\varphi_{\alpha 1}^*(x_1)$ , i.e. la derivada funcional  $\frac{\delta}{\delta\varphi_{\alpha 1}^*(x_1)}$  sobre (78),

$$\begin{aligned}V_1\varphi_{\alpha 1}^*(x_1) &+ \left[ \int \varphi_{\alpha 2}^*(x_2)W_{12}\varphi_{\alpha 2}(x_2)d^3r_2 \right] \varphi_{\alpha 1}(x_1) \\ &- \left[ \int \varphi_{\alpha 2}^*(x_2)W_{12}\varphi_{\alpha 2}(x_2)d^3r_2 \right] \varphi_{\alpha 2}(x_1) \\ &= \lambda_{11}\varphi_{\alpha 1}(x_1) + \lambda_{12}\varphi_{\alpha 2}(x_1),\end{aligned}\quad (85)$$

y analogamente para  $\delta\varphi_{\alpha 2}^*(x_2)$ ,

$$\begin{aligned}V_2\varphi_{\alpha 2}^*(x_2) &+ \left[ \int \varphi_{\alpha 1}^*(x_1)W_{12}\varphi_{\alpha 1}(x_1)d^3r_1 \right] \varphi_{\alpha 2}(x_2) \\ &- \left[ \int \varphi_{\alpha 1}^*(x_1)W_{12}\varphi_{\alpha 2}(x_1)d^3r_1 \right] \varphi_{\alpha 1}(x_2) \\ &= \lambda_{21}\varphi_{\alpha 1}(x_2) + \lambda_{22}\varphi_{\alpha 2}(x_2)\end{aligned}\quad (86)$$

expresando el término  $W_{12} = \frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  y tomando los dos casos juntos tenemos

$$\begin{aligned}V_i\varphi_{\alpha i}^*(x) &+ \left[ \int \varphi_{\alpha j}^*(x')\frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\varphi_{\alpha j}(x')d^3r' \right] \varphi_{\alpha i}(x) \\ &- \left[ \int \varphi_{\alpha j}^*(x')\frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\varphi_{\alpha i}(x')d^3r' \right] \varphi_{\alpha j}(x) \\ &= \epsilon_i\varphi_{\alpha i}(x),\end{aligned}\quad (87)$$

donde  $i, j = 1, 2$ . Para el caso de  $N$  partículas en  $N$  orbitales se obtiene el conjunto de  $N$  ecuaciones;

$$\begin{aligned}V_i\varphi_{\alpha i}^*(x) &+ \left[ \sum_{j \neq i} \int \varphi_{\alpha j}^*(x')\frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\varphi_{\alpha j}(x')d^3r' \right] \varphi_{\alpha i}(x) \\ &- \sum_{j \neq i} \left[ \int \varphi_{\alpha j}^*(x')\frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\varphi_{\alpha i}(x')d^3r' \right] \varphi_{\alpha j}(x) \\ &= \epsilon_i\varphi_{\alpha i}(x).\end{aligned}\quad (88)$$

La suma se puede extender a todo  $j$  pues para  $j = i$  el término directo y el de intercambio son iguales y se anulan. Separemos la función de onda del espín  $\varphi_{\alpha i} = \varphi_{\beta i}\chi_{\frac{1}{2}, m_i}$  con  $\beta_i$  los demás números cuánticos, tomando en consideración obtenemos  $\langle \chi_{\frac{1}{2}, m_i} | \chi_{\frac{1}{2}, m_j} \rangle = \delta_{m_i, m_j}$ ,

$$\begin{aligned}V_i\varphi_{\beta i}^*(r) &+ \left[ \sum_{j \neq i} \int \varphi_{\beta j}^*(r')\frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\varphi_{\beta j}(r')d^3r' \right] \varphi_{\beta i}(r) \\ &- \sum_{j=1} \delta_{m_i, m_j} \left[ \int \varphi_{\beta j}^*(r')\frac{\alpha\hbar c}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\varphi_{\beta i}(r')d^3r' \right] \varphi_{\beta j}(r) \\ &= \epsilon_i\varphi_{\beta i}(r),\end{aligned}\quad (89)$$

definiendo un operador directo,

$$\begin{aligned} V_j^D(x) &\equiv \int \varphi_{\alpha_j}^*(x') \frac{\alpha \hbar c}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\alpha_j}(x') d^3 r' \\ &= \int \varphi_{\beta_j}^*(r') \frac{\alpha \hbar c}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\beta_j}(r') d^3 r' = V_j^D(r), \end{aligned} \quad (90)$$

y de intercambio,

$$V_j^{Ex}(x) f(x) \equiv \left[ \int \varphi_{\alpha_j}^*(x') \frac{\alpha \hbar c}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\alpha_i}(x') d^3 r' \right] \varphi_{\beta_j}(x), \quad (91)$$

y si actúa sobre un orbital  $i$ ,

$$\begin{aligned} V_j^{Ex}(x) \varphi_{\alpha_i} &= \left[ \int \varphi_{\alpha_j}^*(x') \frac{\alpha \hbar c}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\alpha_i}(x') d^3 r' \right] \varphi_{\beta_j}(x) \\ &= \delta_{m_i, m_j} \left[ \int \varphi_{\beta_j}^*(r') \frac{\alpha \hbar c}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\beta_i}(r') d^3 r' \right] \varphi_{\beta_j}(r) \chi_{\frac{1}{2}, m_j} \\ &= \delta_{m_i, m_j} V_j^{Ex}(r) \varphi_{\beta_i}(r) \chi_{\frac{1}{2}, m_i}, \end{aligned} \quad (92)$$

con

$$\begin{aligned} V_j^{Ex}(r) f(r) &\equiv \left[ \int \varphi_{\beta_j}^*(r') \frac{\alpha \hbar c}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\beta_i}(r') d^3 r' \right] \varphi_{\beta_j}(r) \chi_{\frac{1}{2}, m_j} \\ &= \int V_j(r, r') f(r') d^3 r', \end{aligned} \quad (93)$$

donde

$$V_j(r, r') = \varphi_{\beta_j}(r) \frac{\alpha \hbar c}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\beta_i}^*(r'), \quad (94)$$

y por fin podemos escribir las **ecuaciones de Hartree-Fock** como

$$\left[ V_i + \sum_{j=1}^N V_j^D(x) - \sum_{j=1}^N V_j^{Ex}(x) \right] \varphi_{\alpha_i}(x) = \epsilon_i \varphi_{\alpha_i}(x), \quad (95)$$

que escribiendo el término de una componente

$$\left[ \frac{p_i^2}{2\mu} - \frac{Z\alpha \hbar c}{r_i} + \sum_{j=1}^N V_j^D(x) - \sum_{j=1}^N V_j^{Ex}(x) \right] \varphi_{\alpha_i}(x) = \epsilon_i \varphi_{\alpha_i}(x), \quad (96)$$

la podemos expresar como:

$$\left[ \frac{p_i^2}{2\mu} + V(x) \right] \varphi_{\alpha_i}(x) = \epsilon_i \varphi_{\alpha_i}(x), \quad (97)$$

donde

$$V(x) = -\frac{Z\alpha \hbar c}{r} + \sum_{j=1}^N V_j^D(x) - \sum_{j=1}^N V_j^{Ex}(x). \quad (98)$$

Este potencial que obtuvimos  $V(x)$  depende de los orbitales de forma que el potencial y las soluciones deben ser autoconsistentes. Cuando se tienen capas cerradas el potencial de Hartree-Fock es esféricamente simétrico por lo que la aproximación del campo central es correcta y es válido este método. Se puede resolver de forma iterativa, a través del método autoconsistente:

1. Inicialmente se elige  $\varphi_{\alpha i}^{(1)}(x) \forall i = 1, \dots, N$ .
2. Se construye a partir de ellos el potencial de Hartree-Fock  $V^{(1)}(x)$ .
3. A partir de  $V^{(1)}$  se resuelven las ecuaciones para obtener  $\varphi_{\alpha i}^{(2)}(x) \forall i = 1, \dots, N$ .
4. Se recalcula  $V^{(2)}(x)$  con los nuevos orbitales. Si  $V^{(1)}(x) = V^{(2)}(x)$  alcanzamos convergencia, sino se repite el proceso.

Esto se puede hacer en forma numérica discretizando  $\varphi_{\alpha i}(x)$  y resolviendo las ecuaciones. Usualmente se parametrizan las soluciones en términos de funciones analíticas simples como con las funciones de Slater.

$$\chi_{nlm}(\gamma; r) = \frac{(2\gamma)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\gamma r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (99)$$

donde se parametrizan por

$$\varphi_{\alpha i}(r) = \sum_k c_{\alpha i}^k \chi_k(\gamma_k; r), \quad (100)$$

aquí  $k$  son todas las funciones de Slater que se expanden.

## 8. HF para el Átomo de Helio

Como el átomo de helio tiene dos electrones podemos etiquetar sus coordenadas como  $x_1$  y  $x_2$ , así sus coordenadas pueden ser escritas como  $x_i = \{r_i, s_i\}$  donde asumimos dos valores para el espín  $s_i = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ . El Hamiltoniano de Born-Openheimer para el átomo de Helio, simplificando constantes,

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (101)$$

usemos la función de onda antisimétrica para el estado base,

$$\Psi(x_1, x_2) = \phi(r_1)\phi(r_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right\rangle_1 \left| \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} - \frac{1}{2} \right\rangle_2 - \left| \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} - \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{matrix} \right\rangle_2 \right), \quad (102)$$

sustituimos este Hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger. Debido que el Hamiltoniano no actúa sobre el grado de libertad del espín entonces podemos hacer

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) = E\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2), \quad (103)$$

en ambos lados se multiplica por la izquierda  $\phi(\vec{r}_2^*)$  e integramos sobre  $\vec{r}_2$ ,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{Z}{r_1} - \int d^3r_2 |\phi(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \right] \phi(\vec{r}_1) = E'\phi(\vec{r}_1), \quad (104)$$

donde los términos constantes que no dependen sobre  $\vec{r}_1$  fueron absorbidos en  $E'$ . El tercer término del lado izquierdo puede ser reconocido como la energía de Coulomb de la partícula 1 en el campo eléctrico generado por la densidad de carga de la partícula

2. Este término de Coulomb es llamado potencial de Hartree. Ahora tenemos un solo Hamiltoniano para una función de onda de un electrón. Sin embargo el Hamiltoniano depende de las funciones de onda que estamos buscando. Entonces este es el problema de autoconsistencia que vimos anteriormente. Este problema de autoconsistencia donde  $\phi$  es la solución de la ecuación de Schrödinger pero el Hamiltoniano depende de  $\phi$  por si mismo. Para ello buscamos una función de prueba  $\phi^{(0)}$ , el cual fué usado para construir el potencial. Resolviendo la ecuación de Schrödinger para este potencial uno encuentra un nuevo estado base  $\phi^{(1)}$ , el cual es usado para construir el nuevo potencial. Este procedimiento se repite, hasta alcanzar el estado base  $\phi^{(i)}$  que corresponde a la energía  $E^{(i)}$  en el paso o iteración  $i$ . La función de onda que hemos usado es la llamada sin correlación debido al hecho que la probabilidad  $P(\vec{r}_1 \vec{r}_2)$  para encontrar una partícula en la posición  $r_1$  y otra en  $\vec{r}_2$  no están correlacionadas, es decir, pueden escribirse como el producto de dos probalidades de un electrón.

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P(\vec{r}_1)P(\vec{r}_2), \quad (105)$$

esto no significa que los electrones no se sienten uno al otro, se considera en el término  $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ . Pero esto fué hecho en promedios, la posición de la partícula 2 no determina la función de onda del electrón 1, pero si el promedio de la distribución de la carga parametrizael electrón 2, por esta razón es la aproximación del campo medio.

### 8.1 Aproximación Gaussiana

Tomemos una función de onda de la forma

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{p=1}^N C_p \chi_p(\vec{r}), \quad (106)$$

sustituyendo en la ecuación (104) obtenemos

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_{r,s=1}^N C_r C_s \int d^3 r_2 \chi_r(\vec{r}_2) \chi_s(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \right] \times \sum_{q=1}^N C_q \chi_q(\vec{r}_1) = E' \sum_{q=1}^N C_q \chi_q(\vec{r}_1). \quad (107)$$

Multiplicando a la izquierda por  $\chi_p(\vec{r}_1)$  e integrando sobre los valores de  $r_1$  nos lleva

$$\sum_{pq} \left( h_{pq} + \sum_{r,s} C_r C_s Q_{pqrs} \right) C_q = E' \sum_{pq} S_{pq} C_q, \quad (108)$$

con

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} | \chi_q \rangle \\ Q_{pqrs} &= \int d^3 r_2 d^3 r_1 \chi_p(\vec{r}_2) \chi_r(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \chi_p(\vec{r}_1) \chi_s(\vec{r}_2) \\ S_{pq} &= \langle \chi_p | \chi_q \rangle, \end{aligned} \quad (109)$$

desafortunadamente, no es una ecuación de eigenvalores generalizada, por la presencia de las variables  $C_r$  y  $C_s$  dentro de los corchetes del lado izquierdo. Sin embargo, podemos llevar a cabo el proceso de iteración de autoconsistencia. Manteniendo  $C_r$

y  $C_s$  fijos, nosotros resolvemos las ecuaciones para  $C_q$ . Cuando replazamos los coeficientes por la nueva solución e iteramos hasta que la convergencia sea alcanzada. Para calcular los elementos de matriz, vamos a usar la base de las funciones Gaussianas  $l = 0$ ,

$$\chi_p(\vec{r}) = \exp(-\alpha_p r^2). \quad (110)$$

Vamos a tomar los valores óptimos de  $\alpha_p$  resolviendo la ecuación no-lineal, con  $\alpha_1 = 0.298073$ ,  $\alpha_2 = 1.242567$ ,  $\alpha_3 = 5.782948$ ,  $\alpha_4 = 38.474970$ . Los elementos de matriz para los términos cinético y Coulombiano son

$$Q_{pqrs} = \frac{2\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha_p + \alpha_q)(\alpha_r + \alpha_s)\sqrt{\alpha_p + \alpha_q + \alpha_s + \alpha_r}}. \quad (111)$$

El algoritmo que llevará el programa de cómputo asociado a esta aproximación es entonces:

1. Se calcula primero las matrices cuadradas  $h_{pq}$ ,  $S_{pq}$  y el tensor  $Q_{pqrs}$ .
2. Se eligen los valores iniciales para los coeficientes  $C_p$ .
3. Esos valores son usados para contruir la matriz  $F_{pq}$  dado por:

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} C_r C_s Q_{pqrs}. \quad (112)$$

4. Resolvemos el problema de eigenvalores. Para el estado base (ground-state), nosotros solo mantenemos solo los eigenvalores con el mínimo eigenvalor.
5. Calculamos la energía del estado base como:

$$E = 2 \sum_{pq} C_p C_q h_{pq} + \sum_{pqrs} Q_{pqrs} C_p C_q C_r C_s. \quad (113)$$

6. La nueva solución el problema generalizado de eigenvalores es usado para contruir una nueva matriz  $F_{pq}$  y se repite hasta que se alcance la convergencia de la energía.

La aproximación del campo central permite factorizar las ecuaciones de Hartree-Fock en una parte radial y una angular, y permite clasificar la solución con los números cuánticos “tradicionales”. A sí para el He, las ecuaciones de Hartree-Fock se reducen a:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \phi_1(1) - \frac{Ze^2}{r_1} \phi_1(1) \int \phi_1^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} [\phi_1(2)\phi_1(1) - \phi_1(2)\phi_1(1)] dv_2 \\ & + \int \phi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} [\phi_2(2)\phi_1(1) - \delta(\sigma_1, \sigma_2)\phi_1(2)\phi_1(1)] dv_2 = \epsilon_1 \phi_1(1), \end{aligned} \quad (114)$$

donde  $\sigma_i$  es el espín, ya que la primera integral es cero, se tiene:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \phi_1(1) - \frac{Ze^2}{r_1} \phi_1(1) + \int \phi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} [\phi_2(2)\phi_1(1) \\ & - \delta(\sigma_1, \sigma_2)\phi_1(2)\phi_1(1)] dv_2 = \epsilon_1 \phi_1(1). \end{aligned} \quad (115)$$

Se llama *Hartree-Fock Restringido* (RHF) para el caso en el cual todos los orbitales están presente en pares, formados por una misma función de  $\vec{r}$  multiplicado por funciones de espín opuesto.

## 8.2 Hartree-Fock Restringido (RHF)

La solución radial de las ecuaciones de Hartree-Fock solo son validas para algunos sistemas. En la mayoría de los casos la solución es encontrada expandiendo en una base apropiada, en analogía con el método de Hartree Fock. Reescribimos la ecuación de Hartree-Fock para el caso restringido, sin espín total, de la siguiente manera

$$\mathcal{F}\phi_k = \epsilon_k, \quad k = 1, \dots, N/2. \quad (116)$$

El índice  $k$  etiqueta la parte de las coordenads de los orbitales; para cada  $k$  hay un orbital con espín para arriba y otro espín para abajo. Se llama a  $\mathcal{F}$  el *Operador de Fock*. Es un operador no local que depende de los orbitales  $\phi_k$ . Ahora busquemos una solución usando el desarrollo en serie de las funciones bases

$$\phi_k(\vec{r}) = \sum_i c_i^{(k)} b_i(\vec{r}) \quad (117)$$

Encontramos las ecuaciones de *Roothaan-Hartree-Fock*:

$$F c^{(k)} = \epsilon_k S c^{(k)} \quad (118)$$

donde  $c^{(k)} = (c_1^{(k)}, c_2^{(k)}, \dots, c_N^{(k)})$  es el vector de la expansión de los coeficientes,  $S$  es la superposición de la matriz,  $F$  es la matriz del operador de Fock con el conjunto funciones de bases:

$$F_{ij} = \langle b_i | \mathcal{F} | b_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle b_i | b_j \rangle, \quad (119)$$

que desarrollando esta expresión llegamos a:

$$F_{ij} = f_{ij} + \sum_{lm} \left( 2 \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} c_l^{(k)*} c_m^{(k)} \right) \left( g_{ijlm} - \frac{1}{2} g_{iljm} \right), \quad (120)$$

donde introducimos la notación,

$$\begin{aligned} f_{ij} &= \int b_i^*(\vec{r}_1) f_1 b_j(\vec{r}_1) dr_1 \\ g_{ijklm} &= \int b_i(\vec{r}_1)^* b_j(\vec{r}_1) g_{12} b_l^*(\vec{r}_2) b_m(\vec{r}_2) dr_1 dr_2, \end{aligned} \quad (121)$$

la suma de todos los estados entre paréntesis en la ecuación (120) son llamados la matriz desidad o simplemente matriz de Fock. Los términos en el segundo paréntesis vienen de los potenciales de intercambio de Hartree. El problema de Roothaan-Hartree-Fock (118) es mas complicado que un problema secular soluble por diagonalización, ya que la matriz de Fock (120) depende sobre sus propios eigenvectores. Sin embargo, es posible resolverlo por el método de autoconsistencia, en donde una diagonalización generalizada es desarrollada en cada paso.

## 9. Resumen y Conclusiones

Hemos presentado el método variacional para de Hartree-Fock aplicado en detalle al átomo de Helio. Se hicieron las aproximaciones de Born-Oppenheimer y de campo

central al Hamiltoniano, permitiendo utilizar el metodo variacional de minimizando el Hamiltoniano y se procedi a encontrar una forma recurrente autoconsistente. Se presentaron las integrales asociadas a la aproximación Guassiana además se mostraron las ecuaciones de Rothaan-Hartree-Fock que es el caso sin espín total.

## 10. Agradecimientos

Antes que todo quiero agradecer a mis profesores Adrian Carbajal Dominguez y Miguel Mora Fonz de la División Académica de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por su apoyo en el desarrollo de este trabajo. También quisiera agradecer por las interesantes discusiones a Adrian Aupart Acosta de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México y por último al apoyo de algunas notas de Nadia Silvia Peña del departamento de Física de la Universidad de Sonora.

## Referencias

- [1] W. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, (1978).
- [2] C. J. Foot, *Atomic Physics*, Oxford University Press, (2005).
- [3] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press (1999).
- [4] B. H. Brasden, C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Prentice Hall (2003)
- [5] D. Budker, D. F. Kimball, D. P. DeMille, *Atomic Physics*, Oxford University Press (2008).
- [6] F. Iachello, Chem. Phys. Lett. 78, 581(1981); F. Iachello and R. D. Levine, J. Chem. Phys 77, 3046(1982).
- [7] Magana Ruslan, Bijker Roelof and Ibis Ricardez, *Electronic Spectra in Molecular Supersymmetry*. Manuscript, (2014). Submitted for publication.
- [8] Nouredine Zettili - *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, John Wiley Son, (2009).

## 11. Apéndice

### 11.1 Acoplamiento de momento angular en la configuración electrónica

Para determinar los términos de una configuración electrónica se tiene que tomar en cuenta las reglas de acoplamiento de momento angular. Para una capa cerrada  $m_l$  y  $m_s$  toman todos los valores posibles, luego

$$M_L = \sum_{je^-} m_{l_j} = 0 \quad M_S = \sum_{je^-} m_{s_j} = 0, \quad (122)$$

donde la suma se hace a los electrones  $j$  de la capa considerada.

Si hacemos una rotación este resultado no va a cambiar luego necesariamente los electrones de la capa deben estar acoplados a estados de  $L = 0$  y  $S = 0$ . Luego los momentos angulares totales  $L$  y  $S$  vienen dado por acoplamiento de los electrones fuera de la capa cerrada. Para estos acoplamientos es diferente si son electrones o no equivalentes o no equivalentes, pues en el primer caso hay acoplamientos prohibidos por el principio de exclusión de Pauli.

Para determinar la función de onda acoplada a un determinado momento angular necesitamos utilizar los coeficientes de acoplamiento de Clebsch-Gordan o equivalentemente los  $3j$ . La función de componente máxima en el eje  $z$  acoplada a momento angular máximo es siempre fácil de construir pues existe una sola combinación posible, sin embargo las demás serán en general combinaciones lineales complicadas de las funciones utilizadas. Muchas veces no es necesario construir estas, pero si es necesario conocer los términos posibles, por ello se han desarrollado técnicas para obtener estos sin tener que hacer todos los acoplamientos.