

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Generalización del método Hartree-Fock semiprojectado a
sistemas moleculares de más de 4 electrones**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ángel Manuel Bruceña Sánchez

DIRECTOR:

Yves G. Smeyers Guillemín

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695776

T₁
544
BRU

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**GENERALIZACION DEL METODO HARTREE-FOCK SEMIPROYECTADO
A SISTEMAS MOLECULARES DE MAS DE 4 ELECTRONES**

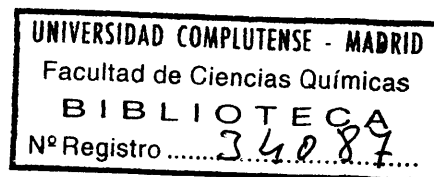
TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

por

ANGEL MANUEL BRUCEÑA SANCHEZ

b1632657 X
i39400952



INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

del C. S. I. C.

Madrid, Mayo de 1978



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

A MIS PADRES

INTRODUCCION.

I N T R O D U C C I O N

Hace ya tiempo que el Laboratorio de Química Cuántica va desarrollando un nuevo modelo de función de onda, en substitución del modelo Hartree-Fock habitual dado que este último no describe correctamente el comportamiento molecular con la distancia interatómica. Dicho estudio dio lugar ya a dos Tesis Doctorales. Se trata del modelo Hartree-Fock semi-proyectado, HPHF, desarrollado para el estudio de pequeños sistemas moleculares.

El procedimiento de cálculo, empleado hasta la fecha, se basa en el Teorema de Brillouin generalizado. Se trata de un método iterativo de convergencia rápida, pero de relativa lentitud, dado que es necesario calcular unos elementos de matrices entre funciones de onda polieletrónicas. Por la misma razón, el tiempo de cálculo llega a ser prohibitivo cuando crece el número de electrones y la dimensión de la base.

El objetivo principal de la presente Tesis es deducir unas ecuaciones de pseudovalores propios, análogas a las de Roothaan, que permiten determinar los spinorbitales Hartree-

Fock semi-proyectados. En efecto, un procedimiento de este tipo requiere sólo el cálculo de elementos de matriz entre orbitales, lo que simplifica notablemente el cálculo y permite abordar el estudio de sistemas moleculares con un número mayor de electrones, sin empleo excesivo de tiempo de cálculo.

El segundo objetivo de esta Tesis era aplicar este procedimiento a un sistema molecular de más de 4 electrones, con el fin de comprobar las posibilidades y rentabilidad del modelo en estos casos.

El sistema elegido fue la molécula de Litio, para la cual se calculó la curva de energía potencial correspondiente al estado fundamental. Con dicho cálculo, no se pretende mejorar la enésima cifra decimal de resultados anteriores, sino verificar la bondad del Modelo HPHF para la determinación de ciertas magnitudes moleculares.

La presente Tesis se divide en ocho capítulos. Los cuatro primeros tienen un carácter introductorio y preparan la deducción de unas ecuaciones de pseudovalores propios HPHF, que se obtienen, analizan y aplican en los cuatro restantes.

En el primer capítulo, se pasa revista al modelo del Campo Central, y se plantea el problema de la determinación de funciones de onda para sistemas de varias partículas en Mecánica Cuántica.

En el segundo, se aborda el cálculo variacional con vista a la determinación de funciones de onda aproximadas, tanto

en el caso de funciones sin forma específica definida a priori, como en el caso contrario.

Los modelos de Hartree y Hartree-Fock se describen en el tercer capítulo, enfocando dichos modelos tanto desde el punto de vista físico como variacional.

En el cuarto capítulo, se aborda el problema de la determinación de funciones de onda en el caso molecular. Por ello, se considera la aproximación de Born-Oppenheimer, así como el procedimiento de Roothaan para la aproximación de la función de onda Hartree-Fock.

Después de pasar revista a los modelos Hartree-Fock proyectados, en el quinto capítulo, se estudia la función Hartree-Fock semi-proyectada propuesta por este Laboratorio. Con este fin, se analizan el operador de semi-proyección, el procedimiento de obtención anterior, así como los resultados obtenidos hasta la fecha.

En el sexto capítulo, se describe la deducción de unas ecuaciones de pseudovalores propios para la determinación de los spinorbitales HPHF, recurriendo a una técnica de minimización directa de la funcional energía.

En el capítulo siete, se plantea la realización práctica de un cálculo de los spinorbitales HPHF en el caso de las moléculas diatómicas de LiH y Li₂, describiendo paso a paso el programa de cálculo correspondiente.

Finalmente en el capítulo ocho, se presentan algunos

resultados numéricos obtenidos a partir de las ecuaciones HPHF y se discute la validez de dichas ecuaciones para la determinación teórica de ciertas magnitudes moleculares.

CAPITULO I

C A P I T U L O I

GENERALIDADES

A. MODELO DEL CAMPO CENTRAL

1) Sistema de Unidades Atómicas

En el cálculo de estructuras atómicas y moleculares es conveniente definir un sistema de unidades tales que las magnitudes físicas absolutas, como la carga y la masa del e lectrón en reposo, desaparezcan de las fórmulas empleadas y no requiera el uso de potencias elevadas de diez.

El sistema de unidades atómicas reúne estas condiciones. Se define del siguiente modo:

Unidad de masa, m_0 , masa en reposo del electrón.

Unidad de carga, e , la carga del electrón cambiado de signo.

Unidad de longitud, a_0 , el radio de la primer órbita de Bohr del átomo de hidrógeno, que vale, como se sabe

$$a_0 = \hbar^2 / m_0 e^2.$$

Consistentemente con estas unidades tenemos:

Unidad de energía = e^2/a_0 , la energía potencial de 2 unidades de carga separadas una unidad de longitud. Esta tiene el valor $4\pi^2 m_0 e^4/h^2$, la cual es 2 veces la energía de ionización del átomo de hidrógeno en el estado fundamen-

tal.

Con estas definiciones la unidad atómica de longitud vale 0,52918 Å y la unidad atómica energía vale 27,210 eV [1]. De las anteriores unidades podemos deducir la unidad de acción que vale \hbar .

2) Funciones de onda en un campo central.

Consideraremos un electrón en un campo en el cual la energía potencial solo depende de r ; $V(r)$, no necesariamente coulombiano.

Para un electrón en un campo central, la ecuación de ondas en unidades atómicas es:

$$\nabla^2 \psi + 2[E - V(r)]\psi = 0 \quad (1)$$

Desarrollando el laplaciano en coordenadas polares podemos escribir:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) + \frac{1}{r^2} \Omega \psi$$

donde Ω es la parte del operador laplaciano que contiene la parte angular, es decir, θ , $\frac{\partial}{\partial \theta}$ y $\frac{\partial}{\partial \phi}$. Para nuestro problema en particular, no es necesario desarrollarlo explícitamente. Entonces la ecuación (1) resulta:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2[E - V(r)] \right\} (r\psi) + \frac{1}{r^2} \Omega (r\psi) = 0 \quad (2)$$

La correspondiente ecuación de Laplace sería:

$$\nabla^2 u = 0 \quad (3)$$

la cual se puede poner, empleando análoga notación para la parte angular del operador laplaciano

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(ru) + \frac{1}{r^2}\Omega(ru) = 0 \quad (4)$$

Utilizando el método de separación de variables, la ecuación (4) puede dividirse en una parte que sólo es función de r y en otra función de (θ, ϕ) [2] las soluciones de la ecuación (4) resultan tener la forma siguiente:

$$ru = r^{\ell+1} Y_{\ell}(\theta, \phi) \quad (5)$$

donde $Y_{\ell}(\theta, \phi)$ es una función que debe satisfacer la ecuación diferencial siguiente [2] .

$$\Omega Y_{\ell} + \ell(\ell+1) Y_{\ell} = 0 \quad (6)$$

La solución de la ecuación (2) tiene una gran analogía con la solución de la ecuación de Laplace (4), ya que las partes angulares son idénticas, es decir

$$r\psi = P(r) Y_{\ell}(\theta, \phi) \quad (7)$$

donde $P(r)$ es una función de r además de ser la solución de la ecuación diferencial siguiente:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2[E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(r) = 0 \quad (8)$$

con las condiciones de contorno siguientes :

$$\begin{aligned} P(0) &= 0 \\ \lim_{r \rightarrow \infty} P(r) &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

La función $P(r)$ es llamada "función de onda radial".

Si está normalizada, se cumple

$$\int_0^{\infty} P^2(r) dr = 1 \quad (10)$$

entonces $P^2(r) dr$ da la probabilidad de encontrar al electrón entre los radios r y $(r + dr)$, y $P^2(r)$ es una medida de la probabilidad por unidad de radio.

De la teoría de la ecuación de Laplace [2] , se sa be que las únicas soluciones de (6), las cuales son finitas y uniformes, son áquellas para las cuales l es entero. Así estamos sólo interesados en las soluciones de la ecuación (8) para valores enteros de l . Para un valor fijo de l , ésta ecuación tiene un conjunto de soluciones, que satisfacen las condiciones (9); dichas soluciones se diferencian por un número característico denominado generalmente n , el cual toma valores enteros y crecientes a medida que la E aumenta, siendo $n = l + 1$ en el caso del estado más bajo para cada valor de l . Cuando es necesario especificar los valores de n y l

para una función de onda radial, se indicarán escribiendo la función como sigue $P(nl;r)$; los valores numéricos de l son indicados concencionalmente por las siguientes letras minúsculas:

| | | | | | | |
|------------------|---|---|---|---|---|-------|
| Valores de l : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Indicados por : | s | p | d | f | g | |

3) El spin del Electrón

Como sabemos un electrón, puede estar en dos diferentes estados de spin, caracterizados por un número cuántico de spin s , y la función de onda puede escribirse como una única función de las cuatro variables (x, y, z, η) de las cuales la cuarta sólo tiene 2 valores discretos, o como un par de funciones de (x, y, z) sólo, es decir $\psi_+(x, y, z)$ y $\psi_-(x, y, z)$, una correspondiente al valor $S = 1/2$ del nº cuántico de spin y la otra correspondiente al valor $S = -1/2$.

Para átomos ligeros, el efecto del spin del electrón sobre la función $\psi(x, y, z)$ es pequeño [3]. El efecto del spin del electrón sobre la energía de un estado es llamado "interacción spin órbita". El orden de magnitud de ésta es del 1% de la energía correspondiente a un salto electrónico, como se ha podido comprobar por la separación de las líneas D del sodio. Por tanto, el efecto de la interacción spin órbita sobre las funciones de onda será normalmente poco importante.

Si este efecto sobre las funciones de onda es despreciado, la función de onda como función de (x, y, z, η) puede separarse en un producto $\psi(x, y, z) \chi(\eta)$. Esta función $\chi(\eta)$ se denomina función de onda de spin. El hecho experimental de que el spin sólo puede tener 2 estados distintos en un campo magnético significa que, en esta aproximación, despreciando interacción spin-órbita, hay justamente 2 funciones de onda de spin distintas $\chi(\eta)$.

Si $\chi(\eta)$ y $\chi'(\eta)$ son cualesquiera funciones de η , cualquier otra función de spin puede expresarse como una combinación lineal de $\chi(\eta)$ y $\chi'(\eta)$. Supondremos que nuestras funciones de spin son elegidas ortonormales.

B. SISTEMAS DE MUCHAS PARTICULAS EN LA MECANICA CUANTICA

1) Modelo independiente

Para 2 partículas que interaccionan, la fuerza sobre la partícula 1 depende no solamente de su posición \vec{r}_1 , sino también del vector de posición \vec{r}_2 de la otra partícula, y viceversa, así que no podemos representar el comportamiento de cada partícula separadamente por una función de sus coordenadas solamente. Un sistema de dos partículas, en el espacio, viene representado por una única función de los vectores de posición \vec{r}_1 y \vec{r}_2 de las dos partículas, y no por dos funciones, cada una de la posición de una partícula. Por otra parte, sólo el sistema formado por las dos

partículas tiene energía constante y no los subsistemas formados por cada una de las partículas. Esto se olvida generalmente, y una aproximación común en la teoría del átomo polieletrónico es la de observar cada electrón, como si estuviese en un estado estacionario, en el campo del núcleo y de los restantes electrones. La terminología y notación basada en esta aproximación ha sido tan ampliamente usada, que los argumentos cualitativos y el cálculo cuantitativo concerniente a átomos polieletrónicos, hacen fácilmente olvidar que sólo es una aproximación. Emplearemos Ψ para la función de onda del sistema polieletrónico, considerado como una función de las posiciones y de las coordenadas de spin de todas las partículas del sistema dadas por las funciones de cada una de las partículas ψ .

Consideraremos primero un sistema conservativo de dos partículas de masas m y m_2 y sea $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ la energía potencial del sistema cuando las dos partículas están en \vec{r}_1 y \vec{r}_2 respectivamente. Entonces, para un estado estacionario del sistema formado por las dos partículas de energía total E , la ecuación de Schrödinger en unidades atómicas viene dada por:

$$\left[-\frac{1}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{1}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (11)$$

En general, la energía potencial $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ será una suma de tres contribuciones, una dependiente de la posición \vec{r}_1 ,

de la partícula m_1 , otra de \vec{r}_2 y la tercera de las posiciones relativas de las dos partículas es decir:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (12)$$

Si $V_{12} = 0$, entonces $-\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_1} = -\frac{\partial V_1}{\partial \vec{r}_1}$, la cual es la fuerza que actúa sobre la partícula m_1 , cuando está en \vec{r}_1 , es independiente de \vec{r}_2 . Lo que quiere decir que no existe interacción entre las partículas. En este caso la ecuación (11) es separable y las soluciones tienen la forma siguiente:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \quad (13)$$

y los valores de las energías E_1 y E_2 de cada una de las partículas son constantes. Además, para dicha función de onda producto, las probabilidades relativas de encontrar m_1 en diferentes regiones del espacio es independiente de la posición de m_2 , como se podría deducir de un sistema en el cual las partículas no interactúan.

Por otro lado si $V_{12} \neq 0$, entonces $-\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_1}$, la cual es la fuerza sobre m_1 , depende de \vec{r}_2 así como de \vec{r}_1 , lo cual indica que las partículas interactúan. Entonces la solución de la ecuación (11) no tiene la forma (13); las partículas individuales no tienen energías bien definidas y constantes; y la probabilidad de encontrar la partícula 1 en diferentes regiones del espacio depende de la posición de

la partícula 2.

Para un sistema polieletrónico la correspondiente ecuación de Schrödinger es

$$H\Psi = E\Psi \quad (14)$$

donde

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{(i>j)} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15)$$

El primer término de H es él que en mecánica cuántica se denomina operador de energía cinética. El segundo el operador de energía potencial de los electrones en el campo del núcleo. Finalmente el tercero corresponde a la energía potencial de repulsión entre los electrones.

2) Principio de Exclusión de Pauli

De todas las soluciones de la ecuación (14), consideraciones de simetría seleccionan un pequeño grupo que tiene significado físico. Sea Ψ_0 una solución de (14) con energía $E = E_0$, y consideremos el efecto sobre Ψ_0 de intercambiar las coordenadas de espacio y de spin de uno de los electrones. El intercambio de las coordenadas de los electrones i y j puede ser expresado formalmente mediante el operador P_{ij} aplicado a la función Ψ_0 .

El operador hamiltoniano H dado en (15) permanece in cambiado por tal intercambio de las coordenadas de los 2 electrones; por tanto, si Ψ_0 es una solución de la ecuación

(14) para una energía $E = E_0$, entonces también es solución de la misma ecuación de la función $P_{ij}\Psi_0$ para todo i, j . Si el valor E_0 no es degenerado, entonces aparte de un factor constante arbitrario, Ψ_0 es la única solución de la ecuación (14) para $E = E_0$; por tanto en este caso $P_{ij}\Psi_0$ debe ser múltiplo (quizás dependiendo de i y j) de Ψ_0 esto es

$$P_{ij}\Psi_0 = c_{ij}\Psi_0 \quad (16)$$

siendo c_{ij} una constante; entonces

$$P_{ij}(P_{ij}\Psi_0) = c_{ij}P_{ij}\Psi_0 = (c_{ij})^2\Psi_0 \quad (17)$$

Pero el efecto sobre cualquier función de intercambiar dos veces los valores de las mismas variables es reproducir la función original. Por tanto

$$P_{ij}(P_{ij}\Psi_0) = \Psi_0 \quad (18)$$

luego de (17) y (18) $(c_{ij})^2 = 1$, así $c_{ij} = \pm 1$. Una función Ψ_0 , para la cual $c_{ij} = +1$, y así $P_{ij}\Psi_0 = \Psi_0$, se denomina simétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de los electrones i y j ; y una para la cual $c_{ij} = -1$, y así $P_{ij}\Psi_0 = -\Psi_0$, se denomina antisimétrica con respecto a este intercambio.

En cambio, si el valor de la energía E_0 es degenerado entonces $P_{ij}\Psi_0$ aunque sigue siendo solución de la ecua-

ción (14) con $E = E_0$, no es necesariamente un múltiplo constante de Ψ_0 . Sin embargo, si ésto no ocurre, ninguna de las funciones $\Psi_0 + P_{ij}\Psi_0$ y $\Psi_0 - P_{ij}\Psi_0$ es idénticamente cero, y ambas son soluciones de la ecuación (14). La primera es simétrica y la segunda es antisimétrica en i y j y las soluciones no simétricas Ψ_0 y $P_{ij}\Psi_0$ pueden contemplarse como combinaciones lineales de las soluciones simétricas y antisimétricas. Así la ecuación (14) tiene un conjunto de soluciones simétricas en i y j y un conjunto antisimétrico en i y j , y otras soluciones, las cuales pueden expresarse como combinaciones lineales de éstas.

La ecuación (14) puede tener soluciones simétricas en algún par de valores de (i, j) y antisimétrica en los otros. Sin embargo, sólo aquellas soluciones de la ecuación (14) que son antisimétricas en todos los pares de electrones tienen significado físico.

Tal solución es llamada antisimétrica, y el enunciado anterior es lo que se conoce con el nombre de principio de exclusión de Pauli. Este principio fue originalmente establecido en términos de la aproximación en la cual cada electrón era observado en un estado estacionario en el campo del núcleo y de los demás electrones; la forma en la que se ha expuesto es más general y no implica esta aproximación.

Así en el cálculo de la estructura de átomos polielec trónicos estamos interesados en la determinación de las soluciones antisimétricas de la ecuación (14) con H dado por (15).

3) La necesidad de aproximar en los cálculos de estructuras atómicas

Para un sistema de q electrones, la ecuación a resolver es una ecuación en derivadas parciales no separables en $3q$ variables (por ejemplo, para el átomo de Fe $q = 26$, es decir, hay 78 variables). Aún para un sistema bielectrónico como el átomo de He, esta ecuación no tiene solución exacta formal en términos finitos. Una forma de representar una solución cuantitativamente sería por una tabla de sus valores numéricos, pero un ejemplo probará que una tabla de este tipo sería demasiado grande para evaluarse. Considerar, por ejemplo, la tabulación de una solución de la ecuación (14) para un estado estacionario de átomo neutro de Fe. La tabulación tiene que ser hecha en un conjunto discreto de valores de las variables, y 10 valores de cada variable proporcionaría una grosera tabulación. Pero en este extremo requeriríamos aún 10^{78} entradas para cubrir toda la tabla; y aún empleando las propiedades de simetría de la función podría reducirse a $5^{78} \approx 10^{53}$, lo cual no deja de ser un número astronómico de resultados a determinar. Todo esto sería para un único estado estacionario de un único estado de ionización de un átomo.

Este ejemplo muestra que para tener funciones de onda en formas adecuadas para calcular, no sólo es deseable sino también necesario recurrir a aproximaciones. La cuestión es: ¿Qué aproximación, la cual sea lo bastante simple para que

tales cálculos sean practicables y al mismo tiempo no demasiado grosera para que los resultados de tales cálculos nos provean de una útil aproximación?

4) La aproximación de funciones mono-electrónicas

La aproximación más ampliamente usada es un modelo en el cual se supone cada electrón en un estado estacionario en el campo del núcleo y de los demás electrones. En esta aproximación, se formuló la primera versión del Principio de Exclusión de Pauli, en el cual se asocia cada electrón a un estado estacionario diferente, descrito por una función, lo que implica en un cierto modo la existencia de funciones mono-electrónicas llamadas spinorbitales.

Habitualmente, esta aproximación recurre al modelo independiente en el cual la función de onda toma la forma de un producto de spinorbitales:

$$\Phi = \psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) \dots \psi_{\pi}(p) \quad (19)$$

Aquí $(\alpha, \beta, \dots, \pi)$ son los subíndices de cada una de las funciones de ondas monoeléctricas, y los $(1, 2, \dots, p)$ son los electrones, representando j las coordenadas de espacio y de spin del electrón j .

Para tal función de onda aproximada Φ , $|\psi_{\alpha}(j)|^2$ da la densidad de carga promedio resultante de la presencia del electrón j en la función de onda ψ_{α} , esto sugiere

que cada una de estas funciones $\psi_\alpha, \psi_\beta, \dots, \psi_\pi$ serían determinadas como soluciones de la ecuación de Schroedinger para un electrón en el campo del núcleo y de la distribución de carga promediada del resto de los electrones. En tal tratamiento, el campo creado por la distribución promediada electrónica derivada de las funciones $\psi_\alpha, \psi_\beta, \dots, \psi_\pi$ debe ser el mismo que el campo usado en la evaluación de estas funciones de onda. Este aspecto nos lleva al término "campo autoconsistente" para el campo del átomo así de terminado [4] .

Ahora bien, la función aproximada (19) no cumple el principio de Pauli en la forma establecida en el párrafo 2). Este puede satisfacerse, cuando tomamos una función aproximada formada por un determinante construida con fun ciones monoelectrónicas

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \dots & \psi_\alpha(p) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_\pi(1) & \psi_\pi(2) & \dots & \psi_\pi(p) \end{vmatrix} \quad (20)$$

Debido a las propiedades de los determinantes se com prueba, como veremos, que no supone ninguna restricción to mar dichas funciones mono-electrónicas ortogonales.

Para átomos, se emplea generalmente funciones mono-electrónicas ψ tipo campo central:

$$\psi_\alpha(j) = \frac{1}{r_j} P(n_\alpha l_\alpha; r_j) Y(l_\alpha m_\alpha; \theta_j \phi_j) \chi(s_j) \quad (21)$$

En estas condiciones, las funciones ψ_α, ψ_β de diferentes l, m y s son ortogonales por las propiedades de los armónicos esféricos Y , o de las funciones de spin. Para asegurar la ortogonalidad de todas las restantes, es sólo necesario imponer la condición

$$\int_0^\infty P(nl; r) P(n'l; r) dr = 0 \quad \forall n \neq n' \quad (22)$$

En el campo central, hay $2(2l + 1)$ orbitales con cualquier (nl) , formado por $(2l + 1)$ diferentes funciones Y y dos diferentes funciones de spin χ . Un conjunto de orbitales ψ con el mismo (nl) , en el determinante (20), se llama grupo nl . Si todos los orbitales $2(2l + 1)$ con el mismo (nl) están ocupados, se dice que el grupo está completo.

Un grupo de $q(nl)$ orbitales se escribe $(nl)^q$, y cualitativamente la estructura de un átomo, en esta aproximación, se especifica por el número de orbitales ocupados en cada uno de los diferentes grupos (nl) . El conjunto de orbitales ocupados en cada grupo (nl) es lo que se define como configuración del sistema atómico.

Según el teorema de Delbrück [5], si tenemos un sistema polielectrónico en el estado 1S (grupos completos), podemos sin pérdida de generalidad tomar los orbitales en forma factorizada en funciones radiales y armónicos esféricos.

Este hecho simplifica notablemente la determinación de la función de onda, ya que sólo quedan por determinar las funciones radiales.

Para una configuración que incluye un grupo incompleto (nl), un único determinante (20) puede sólo incluir una selección de los $2(2l+1)$ diferentes orbitales del grupo (nl). Vamos a llamar A un conjunto de funciones monoeléctricas $\psi_\alpha, \psi_\beta, \dots, \psi_\pi$ y Φ_A el determinante (20) construido con este conjunto. Consideremos, por ejemplo, la configuración del átomo de C, $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$. Hay 6 diferentes orbitales (2p) pero sólo dos de ellos pueden ser incluidos en el conjunto A. Hay $\binom{6}{2} = 15$ determinantes correspondientes a las 15 maneras según las cuales un par de orbitales (2p) pueden ser elegidos de entre los 6 distintos. Para una configuración de onda aproximada para un estado atómico, en la aproximación considerada, debe ser una combinación lineal de determinantes

$$\Phi = \sum_A c_A \Phi_A$$

la suma se extiende sobre todos los conjuntos A conteniendo $q(nl)$ orbitales.

CAPITULO II

C A P I T U L O I I

EL TEOREMA VARIACIONAL

A. ESTADOS ESTACIONARIOS DE UNA PARTICULA EN UNA DIMENSION

Para la obtención de funciones de onda aproximadas, hay un teorema importante en mecánica cuántica conocido como teorema variacional. En este contexto parece más importante y más general que la teoría de perturbaciones. En efecto la teoría de perturbaciones es sólo aplicable a un sistema con una energía potencial V próxima a la función potencial real para la cual las soluciones de la ecuación de onda pueden ser obtenidas, mientras que la aplicación del método variacional es independiente de esta restricción.

1) Dedución del teorema variacional

Para exponer el principio variacional en el caso más simple, primero lo deduciremos para una partícula en un campo conservativo en una dimensión y luego lo generalizaremos a varias partículas.

La ecuación de ondas para los estados estacionarios de tal partícula es :

$$H \psi = E \psi \quad (1)$$

donde:

$$H = - \frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (2)$$

Las soluciones correspondientes satisfacen las siguientes condiciones de contorno, $\psi(a)=0$ $\psi(b)=0$, sean ψ_n cuyas energías son E_n , es decir:

$$H \psi_n = E_n \psi_n \quad (3)$$

Consideremos la siguiente magnitud:

$$E' = \frac{\int_a^b \phi H \phi dx}{\int_a^b \phi^2 dx} \quad (4)$$

donde $\phi(x)$ es una función de x , dos veces diferenciable con respecto a x y satisfaciendo las condiciones de contorno de ψ , pero no necesariamente una solución de la ecuación (1). Decimos que E' es una funcional de $\phi(x)$. Si $\phi(x)$ coincide con una ψ_n de un estado estacionario, entonces E' tiene el valor de la energía E_n del estado; pero normalmente E' será una aproximación de tal energía.

Aquí vamos a introducir una notación, para establecer la diferencia entre los valores de la función, para el mismo valor de x (o de \vec{r}), tal diferencia será denotada mediante el símbolo Δ .

También vamos a establecer una fórmula que nos será de utilidad posteriormente; está basada en un elemental cálculo de integración por partes. Si u y v son cualesquiera funciones dos veces diferenciables con respecto x , tenemos la si-

guiente identidad:

$$\frac{d}{dx} \left(u \frac{dv}{dx} - v \frac{du}{dx} \right) = u \frac{d^2v}{dx^2} - v \frac{d^2u}{dx^2} \quad (5)$$

si integramos los 2 miembros entre los límites a y b obtenemos

$$\int_a^b u \frac{d^2v}{dx^2} dx = \left[u \frac{dv}{dx} - v \frac{du}{dx} \right]_a^b + \int_a^b v \frac{d^2u}{dx^2} dx \quad (6)$$

En particular si u y v son 0, en ambos límites, y $\frac{du}{dx}$, $\frac{dv}{dx}$ permanecen finitas en ambos límites se cumple

$$\int_a^b u \frac{d^2v}{dx^2} dx = \int_a^b v \frac{d^2u}{dx^2} dx \quad (7)$$

Consideremos ahora la cantidad E' evaluada para dos funciones diferentes $\phi(x)$ y $\phi_1(x) = \phi(x) + \Delta\phi(x)$. Sea $E' + \Delta E'$ la cantidad obtenida reemplazando $\phi + \Delta\phi$ por ϕ en (4), ésto es

$$E' + \Delta E' = \frac{\int_a^b (\phi + \Delta\phi) H(\phi + \Delta\phi) dx}{\int_a^b (\phi + \Delta\phi)^2 dx} \quad (8)$$

Reagrupando en la expresión anterior resulta

$$\left[\int_a^b (\phi + \Delta\phi)^2 dx \right] \Delta E' = \int_a^b (\phi + \Delta\phi) (H - E') (\phi + \Delta\phi) dx \quad (9)$$

$$\left[\int_a^b (\phi + \Delta\phi)^2 dx \right] \Delta E' = \int_a^b \phi (H - E') \phi dx + \int_a^b \phi (H - E') \Delta\phi dx + \int_a^b \Delta\phi (H - E') \phi dx + \int_a^b \Delta\phi (H - E') \Delta\phi dx \quad (10)$$

En esta expresión el primer término se anula debido a que E' viene definida por (4). Consideremos ahora el segundo término, teniendo en cuenta la forma del operador hamiltoniano (2):

$$\int_a^b \phi \left\{ -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + [V(x) - E'] \right\} \Delta\phi dx = \int_a^b \phi \left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \Delta\phi dx + \int_a^b \phi [V(x) - E'] \Delta\phi dx \quad (11)$$

En esta ecuación, se puede ver fácilmente, dado que ϕ y $\Delta\phi$ son cero en $x=a$ y $x=b$, y en virtud de la fórmula (7), que el término de energía cinética puede ponerse como:

$$\int_a^b \Delta\phi \left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \phi dx$$

Por otra parte, dado el carácter multiplicativo de su operador $[V(x) - E']$ el orden puede alterarse en el término de energía potencial. Por tanto, el segundo término de la expresión (10) es igual al tercero, y la ecuación (9) puede escribirse como:

$$\left[\int_a^b (\phi + \Delta\phi)^2 dx \right] \Delta E' = 2 \int_a^b \Delta\phi (H - E') \phi dx + \int_a^b \Delta\phi (H - E') \Delta\phi dx \quad (12)$$

Ahora establezcamos las siguientes hipótesis:

a) Si ϕ es una solución de la ecuación (1) es decir $\phi = \psi_n$ y así $E' = E_n$ de la fórmula (4) y $(H - E')\phi = (H - E_n)\psi_n = 0$ y la ecuación (12) queda de la siguiente forma:

$$\left[\int_a^b (\psi_n + \Delta\phi)^2 dx \right] \Delta E' = \int_a^b \Delta\phi (H - E_n) \Delta\phi dx \quad (13)$$

b) Si se cumple la ecuación (13) para todo $\Delta\phi$, entonces de la fórmula (12) se deduce que'

$$\int_a^b \Delta\phi (H - E') \phi dx = 0$$

para todo $\Delta\phi$ (dos veces diferenciable y satisfaciendo las condiciones de contorno de ψ), de forma que :

$$(H - E') \phi = 0 \quad (14)$$

para todo x .

De aquí se deduce lo siguiente:

a) Si ϕ es una solución de la ecuación (14), entonces E' es estacionaria en el sentido que $\Delta E' = 0$ al primer orden en $\Delta\phi$, para cualquier variación pequeña $\Delta\phi$; por tanto si ϕ es una aproximación de ψ_n , entonces E' calculado de la ecuación (4) es una mejor aproximación a E_n que ϕ lo es a ψ_n ; por ejemplo si ϕ , es una aproximación a

en un 1%, E' es una aproximación a E_n del orden de 0,01%

b) Si E' es estacionaria en el sentido arriba expuesto, para cualquier variación $\Delta\phi$ de una función ϕ , entonces ϕ corresponde a una solución ψ_n de la ecuación (1) y el valor estacionario de E' corresponde al valor de E_n .

2) Caso particular del Estado fundamental

Para el estado fundamental se puede obtener un teorema adicional. Sea $\{\psi_n\}$ un conjunto ortonormal de funciones soluciones de la ecuación (1). En la expresión (13) para $\Delta E'$, supongamos $\Delta\phi$ desarrollada en términos de estas funciones

$$\Delta\phi = \sum_{k \neq n} a_k \psi_k \quad (15)$$

Entonces, se puede poner:

$$(H - E_n)\Delta\phi = \sum_{k \neq n} a_k (H - E_n)\psi_k = \sum_{k \neq n} a_k (E_k - E_n)\psi_k$$

y puesto que $H\psi_k = E_k\psi_k$, el integrando se escribe

$$\begin{aligned} \Delta\phi (H - E_n)\Delta\phi &= \sum_{j \neq n} a_j \psi_j \sum_{k \neq n} a_k (E_k - E_n)\psi_k \\ &= \sum_{j, k \neq n} a_j a_k (E_k - E_n)\psi_j \psi_k \end{aligned}$$

Integrando resulta:

$$\begin{aligned} \int \Delta\phi (H - E_n)\Delta\phi dx &= \sum_{j, k \neq n} a_j a_k (E_k - E_n) \int \psi_j \psi_k dx \\ &= \sum_{j, k \neq n} a_j a_k (E_k - E_n) \delta_{jk} \end{aligned}$$

ya que los ψ_k forman un conjunto ortonormal. Se obtiene finalmente:

$$\left[\int (\psi_n + \Delta\phi)^2 dx \right] \Delta E' = \int \Delta\phi (H - E_n) \Delta\phi dx = \sum_{j \neq n} a_j^2 (E_j - E_n) \quad (16)$$

Si $n = 0$ (estado fundamental) todos los términos de la suma (16) son positivos y la integral de la izquierda es también positiva por tanto $\Delta E' > 0$, es decir, el valor de E' para el estado fundamental es un mínimo absoluto.

3) La energía media como parámetro de Lagrange

Hemos visto dos aspectos de la magnitud

$$E' = \frac{\int \phi H \phi dx}{\int \phi^2 dx} \quad (17)$$

El primero es simplemente el valor de este cociente de integrales para cualquier función ϕ . El segundo el de una aproximación a la energía para un estado estacionario si ϕ es una aproximación a la función de onda para este estado. Un tercer aspecto de esta magnitud nace cuando se aplica el cálculo de variaciones desde un punto de vista diferente.

Los valores estacionarios E' de la razón (17) son también los valores estacionarios de la integral $I = \int_a^b \phi H \phi dx$ si ésta es evaluada, no para todas las funciones dos veces diferenciables ϕ , sino sólo para las funciones ϕ que satisfagan la condición de normalización:

$$N = \int \phi^2 dx = 1 \quad (18)$$

Para cualquier variación $\Delta\phi$ de ϕ se tiene:

$$\Delta I = 2 \int_a^b \Delta\phi H\phi dx \quad \Delta N = 2 \int_a^b \Delta\phi \phi dx$$

Los valores estacionarios de I , condicionados a $N = 1$ pueden obtenerse resolviendo la ecuación $\Delta I - \lambda \Delta N = 0$ donde λ es un factor constante y todavía indeterminado (multiplicador de Lagrange). Para ello hace falta que dicha ecuación se anule para todo $\Delta\phi$ (no restringida por la condición $\int_a^b \phi \Delta\phi dx = 0$). Resulta entonces que:

$$\int_a^b \Delta\phi (H - \lambda) \phi dx = 0$$

de tal modo que ϕ y λ deben satisfacer la ecuación

$$(H - \lambda) \phi = 0 \quad (19)$$

A menos que λ sea un valor característico de la ecuación $H\psi_n = E_n\psi_n$ la ecuación (19) no tiene ninguna solución que satisfaga las condiciones de contorno, excepto la solución trivial $\phi = 0$ la cual no satisface la condición de normalización dada en la ecuación (18). Por tanto, los valores del multiplicador de Lagrange λ , para el cual I es estacionaria sujeta a la constante de normalización N , son los de la energía de los estados estacionarios. También la propiedad estacionaria de I sujeta a la condición de nor

malización N significa que, si ϕ no es una solución de (19), $\lambda = I = \int_a^b \phi H \phi dx$ es también una aproximación del correspondiente multiplicador de Lagrange λ .

B. PARTICULA EN TRES DIMENSIONES

Para una partícula en un campo conservativo en 3 dimensiones, la ecuación de onda es:

$$H \psi = E \psi \quad (1)$$

donde ahora

$$H = -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (20)$$

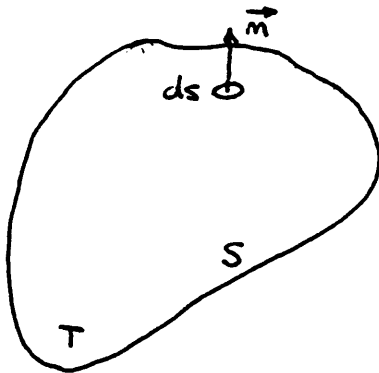
Para funciones reales ϕ , no es necesariamente solución de (1), sea

$$E' = \frac{\int \phi H \phi d\tau}{\int \phi^2 d\tau}$$

donde ϕ ahora es una función de \vec{r} , y $d\tau$ representa un elemento de volumen. La integración es sobre todo el espacio, como vemos E' es una funcional de $\phi(\vec{r})$.

El desarrollo es el mismo que el empleado en el problema de una dimensión. Consideremos ahora una fórmula que nos será de utilidad posterior. Si S es una superficie cerrada, englobando un volumen \mathcal{T} , y, sobre ella se define un vector, \vec{n} , normal a S dibujado hacia fuera del volumen \mathcal{T} .

En estas condiciones se tiene:



$$\int_T u \nabla^2 v d\tau = \int_S (u \cdot \nabla v - v \cdot \nabla u) ds \vec{n} + \int_T v \nabla^2 u d\tau \quad (21)$$

Este teorema, conocido con el nombre de Green, no es sino una generalización a 3 dimensiones de la fórmula (6) ya vista. Si, nos restringimos a las funciones ϕ , las cuales tienden a cero bastante rápidamente cuando $r \rightarrow \infty$ la integral sobre la esfera en el infinito se anula, entonces la expresión (21) se reduce a la fórmula:

$$\int_T \phi \nabla^2 (\Delta \phi) d\tau = \int_T \Delta \phi \nabla^2 \phi d\tau$$

El resto de la demostración es análogo a la del caso monodimensional.

Veamos ahora otra relación útil cuando se manejan funciones de onda complejas. Si ϕ representa una función de onda compleja y ϕ^* su compleja conjugada tenemos para el valor medio de la energía, en lugar de la (17) la expresión:

$$E' = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (22)$$

que tiene la propiedad de ser estacionaria, si ϕ es una solución de la ecuación (1), para cualquier variación pequeña $\Delta\phi$ (la cual puede ser compleja).

Si E' es estacionaria, entonces (al primer orden en $\Delta\phi$)

$$\int [\Delta\phi^* (H - E')\phi + \Delta\phi (H - E')\phi^*] d\tau = 0 \quad (23)$$

para todo $\Delta\phi$. Aquí $\Delta\phi$, $\Delta\phi^*$ no son independientes, y así no se puede deducir inmediatamente de (23) que

$$(H - E')\phi = 0 \quad (H - E')\phi^* = 0 \quad (24)$$

sin embargo

$$\Delta\phi = \Delta u + i \Delta v$$

$$\Delta\phi^* = \Delta u - i \Delta v$$

donde Δu y Δv son reales y además variaciones independientes; por tanto la fórmula (23) puede ser escrita

$$\int [\Delta u (H - E')(\phi + \phi^*) - i \Delta v (H - E')(\phi - \phi^*)] d\tau = 0$$

para todo Δu y Δv . Por tanto

$$(H - E')(\phi + \phi^*) = 0 \quad i (H - E')(\phi - \phi^*) = 0$$

por tanto la funciones reales $\phi + \phi^*$ y $i(\phi - \phi^*)$ son ambas soluciones de la ecuación (1) y de éstas se deducen las ecua

ciones (24).

C. SISTEMAS FORMADOS POR MUCHAS PARTICULAS

Las funciones de onda Ψ para estados estacionarios de un sistema formado por muchas partículas bajo fuerzas conservativas satisfacen una ecuación de onda $H\Psi = E\Psi$ en el cual el operador hamiltoniano H contiene términos $(-\frac{1}{2m} \nabla_i^2)$ para las partículas separadas y una función energía potencial. Sea E' definida por

$$E' = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (25)$$

extendiendo la integración sobre el espacio de coordenadas del sistema. Esta magnitud tiene análogas propiedades a las dadas para el sistema formado por una partícula.

La propiedad de E' , definida por (25), que es un mínimo absoluto para el estado fundamental del sistema, proporciona un criterio útil para comparar las diferentes aproximaciones a la función de onda del estado fundamental. Una función de onda puede ser observada como una mejor aproximación al estado fundamental si ésta da un valor más bajo de E' . En este sentido "mejor" significa más adecuada para el cálculo de la energía total del sistema atómico. Otras aproximaciones podrían ser más adecuadas para el cálculo de

otras propiedades atómicas, pero en la mayoría de estos ca sos el único "test" es el empírico comparando los valores calculados con los observados.

Ningún criterio puede dar un completo enjuiciamiento de la bondad de una función de onda aproximada, los diferentes rasgos de la función de onda son importantes para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, las fuerzas atractivas de Van der Waals entre dos átomos de gases inertes a grandes distancias, y las fuerzas repulsivas a pequeñas distancias, dependen principalmente de la conducta de la función de onda para grandes r . Asimismo la estructura hiperfina depende en cambio de la conducta de la función de onda en las proximidades del núcleo. Sin embargo, el criterio de la energía total, por el presente, es el más generalmente útil. Para una discusión sobre otros criterios puede verse los artículos de James y Coolidge, y Williamson [6]

1) Dos formas de emplear el teorema variacional para derivar funciones de onda aproximadas.

La primera forma es considerar una clase de funciones Φ con una forma analítica dada, conteniendo parámetros cuyos mejores valores en el sentido del teorema variacional, van a ser determinadas haciendo E' estacionaria con respecto a dichos parámetros y restringiendo Φ a una clase de funciones con una forma particular dada. Por ejemplo, para el estado fundamental del átomo de He podemos considerar la cla

se de funciones:

$$\Phi = e^{-k(r_1+r_2)} \quad (26)$$

con diferentes valores de k , o la clase de funciones

$$\Phi = e^{-(k_1 r_1 + k_2 r_2)} + e^{-(k_2 r_1 + k_1 r_2)} \quad (27)$$

con diferentes valores de k_1 y k_2 . Podemos verificar que, si sustituimos estas funciones en la ecuación de Schrödinger, la solución de dicha ecuación no es de ninguna de las dos formas. Ahora podemos calcular cuales son los valores de los parámetros mejores en el sentido del teorema variacional. Esta minimización nos puede conducir a tener que resolver un sistema de ecuaciones algebraicas, posiblemente no lineales, para el conjunto de parámetros.

Si la función de prueba incluye un número pequeño de parámetros, entonces, y excepto para sistemas de pocos electrones, sólo se obtendrá una aproximación muy grosera. En cambio, si la función de prueba incluye muchos parámetros, con intención de obtener una mejor aproximación, la aproximación será mucho más aceptable pero la complejidad del proceso hará el cálculo prácticamente imposible.

La segunda forma de emplear el teorema variacional es considerar una clase de funciones Φ construida de una manera específica por funciones arbitrarias de las variables del problema, estas funciones se determinan de tal manera que minimicen E' . Por ejemplo para el estado fundamental

del átomo de He podemos considerar la clase de funciones

$$\Phi = \psi(r_1) \psi(r_2) \quad (28)$$

sin imponer ninguna restricción sobre la forma de la función $\psi(r)$. También sabemos que la solución de la ecuación de onda no es ciertamente de esta forma; no obstante podemos buscar de entre las funciones de la forma general (28) las que dan la mejor aproximación en el sentido de minimizar la energía. En este caso, la aplicación del teorema variacional a la función Φ conduce a ecuaciones diferenciales en las funciones incógnitas $\psi(r)$.

2) La aproximación de la función de onda al estado fundamental del átomo de He.

Ahora vamos a aplicar a un función del tipo (28) dada en el apartado anterior al átomo de He. Puesto que la mayor parte del álgebra es la misma, si la forma algebraica de la función $\psi(r)$ en (28) es especificada ó no, desarrollaremos la primera parte de dicho álgebra en el caso más general. Adoptaremos la forma:

$$\Phi = \frac{P(r_1) P(r_2)}{r_1 r_2} \quad (29)$$

para la función de onda aproximada. Puesto que el valor de

$$E' = \frac{\int \Phi H \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (25)$$

no es afectado por la multiplicación de Φ por cualquier factor constante, no es ninguna restricción suponer las funciones de ondas radiales $P(r)$ normalizadas a:

$$\int_0^{\infty} P^2(r) dr = 1 \quad (30)$$

Para simplificar el álgebra, se supondrá que están normalizadas. Esta condición sobre la función $P(r)$ debe ser recordada cuando evaluemos la variación $\Delta E'$ en E' para una variación ΔP en P , si empleamos para E' una fórmula derivada sobre la base de que P esté normalizada, es decir, la variación en P debe ser condicionada a que P permanezca normalizada. El cálculo tiene dos etapas, una concerniente con la derivación de la fórmula para E' en términos de la función $P(r)$ y otra con la aplicación del teorema variacional a esta expresión para E' .

Si $d\omega$ es un elemento de ángulo sólido, el elemento de volumen es en coordenadas polares esféricas:

$$dT = dT_1 dT_2 = r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (31)$$

En el denominador de la expresión (25) para E' , las integraciones sobre $r_1, r_2, \omega_1, \omega_2$ pueden separarse de la siguiente forma:

$$\int \Phi^2 dT = \int P^2(r_1) dr_1 \int P^2(r_2) dr_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2 = (4\pi)^2 \quad (32)$$

El operador hamiltoniano para un sistema bieletróni

co es:

$$H = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (33)$$

Debido a que la función Φ sólo depende de las coordenadas radiales, r_1 y r_2 , la aplicación del operador Laplaciano tiene el siguiente efecto

$$\nabla_1^2 \Phi = \frac{1}{r_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} (r_1 \Phi) = \frac{1}{r_1 r_2} P''(r_1) P(r_2)$$

$$\nabla_2^2 \Phi = \frac{1}{r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} (r_2 \Phi) = \frac{1}{r_1 r_2} P(r_1) P''(r_2)$$

Por tanto se encuentra para el integrando correspondiente a la energía media:

$$r_1^2 r_2^2 \Phi H \Phi = -\frac{1}{2} P(r_1) \left[P''(r_1) + \frac{4}{r_1} P(r_1) \right] P^2(r_2) -$$

$$-\frac{1}{2} P(r_2) \left[P''(r_2) + \frac{4}{r_2} P(r_2) \right] P^2(r_1) + \frac{1}{r_{12}} P^2(r_1) P^2(r_2) \quad (34)$$

En el numerador de (25) $\int \Phi H \Phi d\tau = \int r_1^2 r_2^2 \Phi H \Phi dr_1 dr_2 d\omega_1 d\omega_2$ los dos primeros términos en el integrando (34) dependen solamente de las coordenadas radiales. La integración sobre r_1 , r_2 , ω_1 y ω_2 puede a su vez factorizarse conduciendo cada uno de estos términos a:

$$-\frac{1}{2} \int_0^\infty P(r) \left[P''(r) + \frac{4}{r} P(r) \right] dr (4\pi)^2 \quad (35)$$

El primer y segundo términos de la ecuación (34) contribuyen de la misma forma en la energía total, E' ; dando la integral (35). Por tanto la contribución total a E' de estos términos, en la expresión (34) es $2I$ siendo:

$$I = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} P(r) \left[P''(r) + \frac{4}{r} P(r) \right] dr \quad (36)$$

El tercer término de la fórmula (34) contribuye de la siguiente manera a la energía total E' :

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{1}{(4\pi)^2} \int \frac{1}{r_{12}} P^2(r_1) P^2(r_2) dr_1 dr_2 d\omega_1 d\omega_2 = \\ &= \int \frac{1}{r_{12}} \cdot \frac{P^2(r_1)}{4\pi r_1^2} \cdot \frac{P^2(r_2)}{4\pi r_2^2} dT_1 dT_2 = \end{aligned} \quad (37)$$

$$= \int \frac{P^2(r_1)}{4\pi r_1^2} \left[\int \frac{1}{r_{12}} \cdot \frac{P^2(r_2)}{4\pi r_2^2} dT_2 \right] dT_1 \quad (38)$$

Esta es la energía potencial de dos distribuciones de carga con simetría esférica, con una densidad volúmica cada una de:

$$\rho = \frac{P^2(r)}{4\pi r^2} \quad (39)$$

o densidad radial (carga por unidad de radio) $4\pi r^2 \rho = P^2$.

Consideremos ahora la integral sobre T_2 en la fórmula (38), para un valor fijado de r_1 . Esta integral depende de r_1 y es

$$V(r_1) = \int \frac{1}{r_{12}} \frac{P^2(r_2)}{4\pi r_2^2} d\tau_2 \quad (40)$$

la cual es el potencial en r_1 debido a una distribución de carga de simetría esférica y con una densidad volúmica dada por (39). Este potencial satisface la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V = -4\pi \rho = -\frac{P^2}{r^2} \quad (41)$$

Puesto que la distribución de carga ρ es de simetría esférica, V es una función de r solamente. Consecuentemente, si definimos una función potencial de la forma:

$$V(r) = \frac{Y(r)}{r} \quad (42)$$

y teniendo en cuenta que $\nabla^2 V = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rV)$ para todo $V(r)$ la ecuación (41) se puede escribir como:

$$\frac{d^2 Y}{dr^2} = -\frac{P^2}{r} \quad (43)$$

Así para cualquier valor de r_1 , la integral sobre τ_2 , en el corchete que aparece en (38) es $Y(r_1)/r_1$. Por tanto, la integración sobre r_1 y ω_1 , se puede factorizar, conduciendo para la integral (37) al valor:

$$F_0 = \int_0^\infty P^2(r) \left[\frac{1}{r} Y(r) \right] dr \quad (44)$$

Finalmente resulta para la energía total media de (25) la expresión:

$$E' = 2I + F_0 \quad (45)$$

a) Funciones de onda con forma específica

La función de onda radial más sencilla tiene la forma de una función hidrogenoide:

$$P(r) = r e^{-\frac{1}{2}kr} \quad (46)$$

donde "k" es un parámetro.

Se puede expresar E' en función k evaluando los valores de I y F₀ con ayuda de las ecuaciones (36), (43) y (44). A continuación se aplica el método variacional, minimizando E' para determinar el mejor valor de k. El factor 1/2 incluido en el exponente es debido a que en las integrales I y F₀ incluyen P² ó PP".

La función P(r) dada por la fórmula (46) no está normalizada, mientras que, en la obtención de las expresiones para las integrales I y F₀, se ha supuesto que P(r) estaba normalizada. La norma de (46) vale $\int_0^{\infty} P^2(r) dr = \frac{2}{k^3}$ de modo que la correspondiente función de distribución normalizada viene dada por:

$$P^2(r) = \frac{1}{2} k^3 r^2 e^{-kr} \quad (47)$$

Cuando la función de onda tiene la forma analítica sencilla (46), los valores de $\int_0^{\infty} P P'' dr$ y $\int_0^{\infty} \frac{4}{r} P^2 dr$ se obtienen fácilmente por integración, encontrando:

$$\int_0^{\infty} P P'' dr = -\frac{1}{4} k^2 \quad \int_0^{\infty} \frac{4}{r} P^2 dr = 2k \quad (48)$$

En este caso, la integral (36) se escribe:

$$I = \frac{1}{8} k^2 - k$$

Por otra parte, la ecuación (43) para $Y(r)$, toma la forma:

$$Y'' = -\frac{1}{2} k^3 r e^{-kr} \quad (49)$$

Con las condiciones de contorno $Y(0) = 0$ y $Y(r)$ sea finita para $r \rightarrow \infty$, se encuentra fácilmente que

$$Y = 1 - \left(1 + \frac{1}{2} kr\right) e^{-kr}$$

Resolviendo la integral (44) se encuentra $F_0 = \frac{5k}{16}$, hallando finalmente para la energía media, teniendo en cuenta (45):

$$E' = \frac{1}{4} k^2 - 2k + \frac{5k}{16} k = \frac{1}{4} k^2 - \frac{27}{16} \quad (50)$$

El valor estacionario de E' se obtiene cuando $1/2 k = 27/16$. Por tanto, del conjunto de funciones de la forma (46) (con diferentes valores de k) la mejor aproximación, en el sentido del método variacional, y para el estado fundamenu

tal del átomo de He, será:

$$P(r) = r e^{-\frac{27}{16}r} = r e^{-[2 - (\frac{5}{16})]r}$$

En esta aproximación, se puede pensar que cada uno de los electrones esté apantallado por el otro, en su interacción con el núcleo.

El correspondiente valor de la energía media $E' = -(\frac{27}{16})^2 = -2,8476$ u.a. y el valor observado es $-2,903$ u.a.

b) Funciones de onda sin forma específica previa.

Ahora aplicaremos el método de variación a la fórmula (45) sin postular previamente una forma analítica para $P(r)$. Por tanto, tendremos que expresar ΔI y ΔF_0 en términos de la variación $\Delta P(r)$ de $P(r)$.

Si en la fórmula (36), calculamos ΔI sólo al primer orden (despreciando los infinitésimos de segundo orden) dicho valor es:

$$\Delta I = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \Delta P(r) \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{4}{r} \right) P(r) dr - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} P(r) \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{4}{r} \right) \Delta P(r) dr$$

Mediante la relación (7) demostrada anteriormente, las integrales de dicha expresión son iguales, por tanto:

$$\Delta I = - \int_0^{\infty} \Delta P(r) \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{4}{r} \right) P(r) dr \quad (51)$$

De la fórmula (37) calculemos la variación primera de F_0 al primer orden, obteniendo:

$$\Delta F_0 = \frac{1}{(4\pi)^2} \int \frac{1}{r_{12}} \left[2P(r_1) \Delta P(r_1) P^2(r_2) + 2P^2(r_1) P(r_2) \Delta P(r_2) \right] dr_1 dr_2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (52)$$

En el primer sumando, la integración sobre r_2 y ω_2 , teniendo en cuenta (40) y (42), da:

$$\int \frac{1}{r_{12}} P^2(r_2) dr_2 d\omega_2 = \int \frac{1}{r_{12}} \frac{P^2(r_2)}{r_2^2} d\tau_2 = 4\pi V(r_1) = \frac{4\pi Y(r_1)}{r_1}$$

Dicha integral, expresada ahora en función de r_1 , puede substituirse de nuevo en la (52), obteniendo para dicho sumando:

$$\int_0^\infty \Delta P(r_1) 2P(r_1) \frac{1}{r_1} Y(r_1) dr_1$$

El segundo sumando de la expresión (52) proporciona una integral idéntica sobre r_2 la cual tiene el mismo valor. Por tanto, para (52) resulta:

$$\Delta F_0 = 4 \int_0^\infty \Delta P(r) \frac{1}{r} Y(r) P(r) dr \quad (53)$$

y finalmente se encuentra para la energía media (45):

$$\Delta E' = 2 \Delta I + \Delta F_0 = -2 \int_0^\infty \Delta P(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{4}{r} - \frac{2Y(r)}{r} \right] P(r) dr \quad (54)$$

Para derivar la fórmula de E' en términos de las funciones de onda radiales $P(r)$, se ha supuesto, por simplicidad que estas funciones están normalizadas, y la fórmula (54) para $\Delta E'$ se cumple solamente para las variaciones $\Delta P(r)$ para las cuales $(P + \Delta P)$ permanece normalizada. Así, aplicando el método variacional, no requeriremos que $\Delta E'$ sea cero para todas las variaciones $\Delta P(r)$, sino sólo para las variaciones sujetas a la condición $\Delta \int_0^{\infty} P^2(r) dr = 0$, o sea, $2 \int_0^{\infty} P \Delta P dr = 0$.

Esta condición de normalización puede ser incorporada según se ha visto, formando la expresión

$$E'' = E' + \lambda \int_0^{\infty} P^2 dr$$

donde λ es un multiplicador de Lagrange. En esta circunstancia $\Delta E'' = 0$ para todas las variaciones ΔP , sin más requerimiento, de forma que la función radial, P , viene dada por la solución de la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{4}{r} - \frac{2Y(r)}{r} - \lambda \right] P(r) = 0 \quad (55)$$

donde $Y(r)$ está ligada con la solución por la relación (43):

$$\frac{d^2 Y(r)}{dr^2} = - \frac{P^2(r)}{r} \quad (43)$$

Estas ecuaciones son las correspondientes al modelo de Hartree para un sistema de dos electrones. Tienen la forma de unas ecuaciones integro-diferenciales y deben resolverse

iterativamente. En el caso del átomo de helio los resultados están tabulados en [4] y [7] .

3) Funciones de onda analíticas

En el caso de átomos polieletrónicos podemos adoptar, como función de onda aproximada del átomo entero, un determinante construido con funciones de onda, soluciones de una ecuación de campo central, con la restricción adicional de que las funciones radiales serán especificadas y de forma analítica. Tales funciones radiales pueden ser productos de polinomios y exponenciales o sumas de términos de la forma:

$$a_n r^n e^{-\alpha_n r} \quad (56)$$

Se han construido tablas para las funciones de onda consistentes en términos de la forma (56), las cuales han sido evaluadas por Morse , Young, Haurwitz y otros [8] . La mayor parte del trabajo, con funciones de onda analíticas, ha sido hecho para átomos ligeros. Para configuraciones con más de 3 ó 4 grupos ($n-1$), es decir, 2 capas, el número de parámetros requeridos para obtener una buena aproximación es bastante grande.

Para algunas aplicaciones, sin embargo, las funciones de onda analíticas pueden ser más convenientes que las funciones de onda bajo la forma de tabla. Löwdin [9] ha desarrollado un método para analizar una función de onda dada por una tabla en una suma de términos de la forma (56). Ha

mostrado que con un número relativamente pequeño de tales términos, buenas aproximaciones pueden obtenerse para funciones de onda calculadas en forma de tablas.

CAPITULO III

C A P I T U L O I I I

MODELOS DE HARTREE Y HARTREE-FOCK

Estamos interesados en el cálculo de estructuras atómicas en una aproximación en la cual cada uno de los electrones esté considerado en un estado estacionario, en el campo del núcleo y de una distribución de carga promediada de los demás electrones. Este modelo consiste en una función de onda aproximada Φ , correspondiente a una configuración de capas o grupos (n,l) completos formada por un solo determinante construido con funciones de onda monoeléctricas ψ . Además, cada una de estas funciones de onda monoeléctricas son del tipo campo central. Deseamos encontrar las funciones de onda radiales $P(nl;r)$ en estas funciones ψ , tales que la energía media total del átomo,

$$E' = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (1)$$

sea estacionaria con respecto a las variaciones de estas funciones de onda radiales.

La determinación de las funciones de onda radiales presenta tres etapas. La primera es la derivación de la expresión para E' en términos de las funciones de onda radiales; la segunda la aplicación del cálculo variacional a esta ex-

presión de E' , y la tercera consiste en la resolución de estas ecuaciones. Las dos primeras etapas se desarrollan en este capítulo y la tercera puede encontrarse en la abundante bibliografía que hay sobre el tema [10] .

A. DERIVACION DE LA EXPRESION DE LA ENERGIA MEDIA

1) Evaluación de la expresión de E' para una función monodeterminantal.

Para evaluar la expresión de la energía media se recurre a las reglas de Slater [11] , [12] y [13] para el cálculo de elementos matriciales entre funciones monodeterminantales construidas con spin orbitales ortonormales. Esta última condición que tienen que cumplir los spin orbitales no supone ninguna restricción sobre la función de onda total. En efecto, si ψ_b no es ortogonal a ψ_a , existe siempre una combinación lineal $\psi_b + A \psi_a$ la cual es ortogonal y se comprueba que el determinante permanece invariante cuando se reemplaza ψ_b por $\psi_b + A \psi_a$. Por otra parte, se verifica que E' es invariante si se multiplica cualquiera de las funciones por una constante C , de forma que las funciones de ondas monoeléctricas, ψ , pueden normalizarse.

Resulta que se obtiene para el valor medio de la energía E' , cuando la función tiene la forma de un determinante de Slater construida con "n" spin orbitales ortonormales, la expresión:

$$E' = \sum_{\alpha}^n I_{\alpha} + \sum_{\alpha > \beta}^n \sum_{\beta}^n J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha > \beta}^n \sum_{\beta}^n K_{\alpha\beta} \quad (2)$$

donde

$$I_{\alpha} = -\frac{1}{2} \int \psi_{\alpha}(j) \left(\nabla_j^2 + \frac{2Z}{r_j} \right) \psi_{\alpha}(j) d\tau_j \quad (3)$$

$$J_{\alpha\beta} = \int |\psi_{\alpha}(i)|^2 r_{ij}^{-1} |\psi_{\beta}(j)|^2 d\tau_i d\tau_j \quad (4)$$

$$K_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha}^*(i) \psi_{\beta}(i) r_{ij}^{-1} \psi_{\beta}^*(j) \psi_{\alpha}(j) d\tau_i d\tau_j \quad (5)$$

y donde hay que sumar sobre los "n" spin orbitales. La primera de estas integrales es análoga a la (36) del capítulo II. Se trata de la contribución monoeléctronica del electrón j en la energía total, es decir, la energía cinética y la energía potencial del electrón j en el campo del núcleo.

La segunda, $J_{\alpha\beta}$, es análoga a la (44) del capítulo anterior. Se trata de un término de repulsión electrónica es decir, la repulsión del electrón j en el campo medio del electrón i. Por ello, esta integral se llama integral de Coulomb.

La tercera, $K_{\alpha\beta}$, no se da en el caso de dos electrones equivalentes estudiado en el capítulo anterior. Se debe a la antisimetrización de la función de onda, por ello se llama integral de canje o intercambio. No tiene su análogo clásico, pero es también de naturaleza repulsiva. Te-

niendo en cuenta la ortogonalidad de los spin orbitales de spin opuesto, $K_{\alpha\beta}$ es nulo a menos que ψ_α y ψ_β sean del mismo spin. Este extremo suele indicarse con una tilde sobre el correspondiente sumatorio de (2):

$$E' = \sum_{\alpha}^n I_{\alpha} + \sum_{\alpha > \beta}^n \sum_{\beta}^n J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha > \beta}^n \sum_{\beta}^n{}' K_{\alpha\beta} \quad (6)$$

donde, en el sumatorio sobre $K_{\alpha\beta}$, hay que sumar sobre todos los pares de funciones ψ_α y ψ_β del mismo spin. Este resultado fue señalado por Slater [14].

2) El empleo de funciones de onda tipo campo central

El anterior apartado se puede aplicar no solo a los electrones de un átomo, sino también a cualquier sistema de electrones, o incluso a cualquier sistema de partículas al cual se debe aplicar el principio de exclusión de Pauli.

Para un átomo, la expresión de E' se simplifica enormemente si las funciones de onda monoeléctricas ψ_α son del tipo campo central, con la misma función radial $P(nl;r)$ para todas las funciones de onda de cualquier grupo (nl) . Entonces las integraciones sobre las coordenadas angulares pueden ser llevadas a cabo fácilmente, considerando las integrales sobre las coordenadas radiales solamente.

En estas condiciones, la integral monoeléctrica (3) se escribe:

$$I_{\alpha}(nl) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} P(ml; r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(ml; r) dr \quad (7)$$

estando las funciones radiales normalizadas:

$$\int_0^{\infty} P^2(ml; r) dr = 1 \quad (8)$$

Asímismo, podemos expresar la contribución monoeléctrónica en términos de $I_{\alpha}(nl)$ y del número de funciones de onda del grupo (nl) que definimos como $q(n,l)$:

$$\sum_{\alpha} I_{\alpha} = \sum_{m,l} q(ml) I_{\alpha}(ml) \quad (9)$$

Para el cálculo de las integrales $J_{\alpha\beta}$ (4) y $K_{\alpha\beta}$ (5) se recurre al desarrollo de $1/r_{ij}$ en términos de r_i , r_j y $\mu = \cos \theta_{ij}$, a saber [15]

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k U_k(r_i, r_j) P_k(\mu) \quad (10)$$

donde:

$$U_k(r_i, r_j) \left\{ \begin{array}{l} = \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} \quad \text{para } r_i \leq r_j \\ = \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \quad \text{para } r_i \geq r_j \end{array} \right. \quad (11)$$

$P_k(\mu)$ es el polinomio de Legendre de orden k , que puede estar expresado a su vez en términos de unos armónicos esféricos en θ_i, ϕ_i y θ_j, ϕ_j . Las integraciones sobre $\theta_i, \theta_j, \phi_i$ y ϕ_j pueden llevarse formalmente a cabo. Se encuentra entonces [16] :

$$J_{\alpha\beta} = \sum_k a_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (12)$$

$$K_{\alpha\beta} = \sum_k b_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) G(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (13)$$

donde ahora las funciones F_k , generalizaciones de la (44) del capítulo anterior, y G_k se definen como:

$$F_k(m_l, m'_l) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty P^2(m_l; r_i) P^2(m'_l; r_j) U_k(r_i, r_j) dr_i dr_j \quad (14)$$

$$G_k(m_l, m'_l) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty P(m_l; r_i) P(m'_l; r_i) U_k(r_i, r_j) P(m'_l; r_j) P(m_l; r_j) dr_i dr_j \quad (15)$$

Estas funciones son conocidas con el nombre de factores de Slater-Condon.

Los factores a_k y b_k de (12) y (13) resultan de las integraciones sobre la parte angular.

Aunque el desarrollo (10) es una serie (por tanto de infinitos términos), en el índice k , las sumas sobre k en

(14) y (15) son sumas finitas, con k no mayor que $(l_\alpha + l_\beta)$ y con la misma paridad que $(l_\alpha + l_\beta)$. Así, en las configuraciones construidas con funciones con l no mayor que 2 (orbitales d), es decir, en el caso de los elementos habituales, el valor máximo de k es 4, anulándose los términos superiores del desarrollo. Los valores correspondientes a_k , b_k han sido calculados y tabulados [16].

Las fórmulas anteriores se han derivado para funciones de onda monoeléctricas ψ_α ortogonales. las funciones de onda del tipo campo central, que implican diferentes armónicos esféricos o diferentes funciones de spin, son ortogonales debido a las propiedades de los armónicos esféricos y de las funciones de spin. Para asegurar esta propiedad de ortonormalidad es solo necesario imponer la condición

$$\int_0^\infty P(nl; r) P(n'l; r) dr = \delta_{nn'} \quad (16)$$

sobre las funciones de onda radiales.

Resulta entonces que para una configuración de grupos completos (capas cerradas), E' se reduce a una suma de múltiplos de las integrales $I(nl)$, $F_0(nl, n'l')$, $F_k(nl, nl)$ y $G_k(nl, n'l')$ [17]:

$$\begin{aligned}
 E' = & \sum_{nl} q(nl) I(nl) + \sum_{nl} \frac{1}{2} q(nl)[q(nl)-1] F_0(nl, nl) + \\
 & + \sum_{nl, m'l' \neq nl} q(nl) q(n'l') F_0(nl, m'l') - \sum_{nl, k} A_{lk} F_k(nl, nl) - \\
 & - \sum_{nl, m'l', k} B_{ll'k} G_k(nl, m'l')
 \end{aligned} \tag{17}$$

donde los coeficientes $A_{lk}, B_{ll',k}$ surgen al agrupar los factores a_k y b_k correspondientes a las funciones de un mismo grupo $(n\ l)$, y $(n\ l)$ y $(n'\ l')$ para los A_{lk} y $B_{ll',k}$ respectivamente. Dichos coeficientes están tabulados en [17].

En esta expresión, el primer sumando corresponde a la energía monoeléctrica. El segundo corresponde al primer término del desarrollo de la energía de repulsión, cuando $k = 0$, entre electrones equivalentes, es decir, pertenecientes a un mismo grupo. El tercero corresponde a este mismo término de repulsión, entre electrones de distintos grupos. El cuarto corresponde a los términos superiores de la energía de repulsión entre electrones equivalentes. Finalmente, el quinto resulta del intercambio entre los electrones equi

valentes y de distintos grupos.

Los términos superiores de la energía de repulsión entre electrones de distintos grupos son nulos debido a la simetría del problema.

3) Las funciones Z_k y Y_k de Hartree

Para el cálculo de los coeficientes de Slater-Condon (14) y (15), y siguiendo a Hartree [17], definiremos dos conjuntos de funciones de " r_i ", como sigue:

$$Z_k(ml, m'l'; r_i) \equiv \int_{r_j=0}^{r_i} \left(\frac{r_j}{r_i}\right)^k P(ml; r_j) P(m'l'; r_j) dr_j \quad (18)$$

y

$$Y_k(ml, m'l'; r_i) \equiv r_i \int_0^{\infty} U_k(r_i, r_j) P(ml; r_j) P(m'l'; r_j) dr_j \quad (19)$$

Teniendo en cuenta (11) y (18) volvamos a escribir esta última expresión de la manera siguiente:

$$Y_k(ml, m'l'; r_i) = Z_k(ml, m'l'; r_i) + \int_{r_j=r_i}^{\infty} \left(\frac{r_i}{r_j}\right)^{k+1} P(ml; r_j) P(m'l'; r_j) dr_j \quad (20)$$

Con estas definiciones, la integral (14) se escribe:

$$F_k(ml, m'l') = \int_0^{\infty} P^2(ml; r_i) \frac{1}{r_i} Y(m'l', m'l'; r_i) dr_i \quad (21)$$

análogamente a la (44) del capítulo anterior, la integral (15) toma la forma:

$$G_k(ml, m'l') = \int_0^{\infty} P(ml; r_i) P(n'l'; r_i) \frac{1}{r_i} Y_k(ml, n'l'; r_i) dr_i \quad (22)$$

Para el cálculo de las funciones Y_k se recurre al siguiente proceso: se multiplica a los dos miembros de (18) por r_i^k diferenciando seguidamente la ecuación resultante. Se encuentra:

$$\frac{d}{dr_i} Z_k(ml, n'l'; r_i) = P(ml; r_i) P(n'l'; r_i) - \frac{k}{r_i} Z_k(ml, n'l'; r_i) \quad (23)$$

A continuación, se multiplica a los miembros de la ecuación (22) por $r_i^{-(k+1)}$ diferenciando igualmente el resultado. Se obtiene, teniendo en cuenta (23):

$$\frac{d}{dr_i} Y_k(ml, n'l'; r_i) = -\frac{1}{r_i} \left[(2k+1) Z_k(ml, n'l'; r_i) - (k+1) Y_k(ml, n'l'; r_i) \right] \quad (24)$$

Las funciones Y_k y Z_k pueden calcularse resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas (23) y (24), con las condiciones de contorno:

$$Z_k(ml, n'l'; 0) = 0 \quad (25)$$

$$Y_k(ml, n'l'; r_i) - Z_k(ml, n'l'; r_i) \rightarrow 0$$

cuando $r_i \rightarrow \infty$.

La función Z_k , sin embargo, puede eliminarse diferenciando la ecuación (24), substituyendo, en la ecuación dife

rencial de segundo orden, dY_k/dr_1 por (24), y escribiendo Z_k y dZ_k/dr_1 en términos de $P(nl;r_1)$ $P(n'l';r_1)$ según (23) se encuentra finalmente:

$$\frac{d^2}{dr_i^2} Y_k(ml, n'l'; r_i) = \frac{k(k+1)}{r_i^2} Y_k(ml, n'l'; r_i) - \frac{2k+1}{r_i} P(ml; r_i) P(n'l'; r_i) \quad (26)$$

A las funciones $Z_0(nl, n'l'; r_i)$ y $Y_0(nl, n'l'; r_i)$ se las puede dar la siguiente interpretación física. Si definimos por $U(r_i)$ la carga por unidad de radio de una distribución de carga esférica (densidad de carga $\rho = U(r_i)/4\pi r_i^2$), entonces $Z_0(nl, n'l'; r_i)/r_i^2$ es el campo creado por una distribución con una densidad de carga radial $U(r_i) = P(nl; r_i) P(n'l'; r_i)$ a la distancia r_i ; y $Y_0(nl, n'l'; r_i)/r_i$ es el potencial creado por dicho campo a la distancia r_i [18] .

B. APLICACION DEL METODO VARIACIONAL

1) Deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock

Para obtener las ecuaciones que permiten determinar las mejores funciones de onda radiales $P(nl;r)$, en un sentido variacional, para un sistema atómico, tenemos que deducir una expresión de la variación de la energía media, $\Delta E'$, en términos de variaciones ΔP de dichas funciones radiales. Consideraremos estas variaciones individualmente, sean las funciones de onda radiales $P(nl;r)$ las que se varían y las $P(n'l';r)$ las restantes.

Según la ecuación (17), la energía media se escribe en términos de las integrales $I(n,l)$, $F_k(nl;nl)$, $F_k(nl;n'l')$ con $n'l' \neq nl$ y $G_k(nl;n'l')$. Para calcular la variación de E' , al primer orden en $\Delta P(nl;r)$, es necesario calcular la variación de estas integrales.

La variación de la primera de estas integrales (7):

$$\Delta I_\alpha(nl) = -\frac{1}{2} \left\{ \int_0^\infty \Delta P(nl;r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl;r) dr + \int_0^\infty P(nl;r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Delta P(nl;r) dr \right\} \quad (27)$$

La fórmula (7) del capítulo III permite poner

$$\int_0^\infty P \frac{d^2}{dr^2} \Delta P dr = \int_0^\infty \Delta P \frac{d^2}{dr^2} P dr$$

Resulta que los dos sumandos de (27) son idénticos:

$$\Delta I_\alpha(nl) = -\int_0^\infty \Delta P(nl;r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl;r) dr \quad (28)$$

La variación de la segunda de estas integrales (14), cuando $(nl) = (n'l')$, puede ponerse como:

$$\Delta F_k(nl,nl) = \int_0^\infty \Delta [P^2(nl;r)] \frac{1}{r} Y_k(nl,nl;r) dr + \int_0^\infty P^2(nl;r) \frac{1}{r} \Delta Y_k(nl,nl;r) dr$$

De las fórmulas (20) y (21) del apartado anterior se verifica fácilmente que:

$$\int_0^{\infty} \Delta [P^2(nl; r)] \frac{1}{r} Y_k(n'l', n'l'; r) dr = \int_0^{\infty} P^2(n'l'; r) \frac{1}{r} \Delta Y_k(nl, nl; r) dr$$

de forma que la variación $\Delta F_k(nl, nl)$ puede escribirse:

$$\Delta F_k(nl, nl) = 4 \int_0^{\infty} P(nl; r) \Delta P(nl; r) \frac{1}{r} Y_k(nl, nl; r) dr \quad (29)$$

La variación de $\Delta F_k(nl, n'l')$, cuando $(nl) \neq (n'l')$, en cambio, toma la forma más simple:

$$\Delta F_k(nl, n'l') = 2 \int_0^{\infty} P(nl; r) \Delta P(nl; r) \frac{1}{r} Y_k(n'l', n'l'; r) dr \quad (30)$$

Análogamente la variación de la cuarta de estas integrales (15), se escribe:

$$\Delta G_k(nl, n'l') = 2 \int_0^{\infty} P(n'l'; r) \Delta P(nl; r) \frac{1}{r} Y_k(nl, n'l'; r) dr \quad (31)$$

Finalmente resulta para la variación primera de la energía media una expresión que escribiremos en forma abreviada:

$$\Delta E' = \int_0^{\infty} \Delta P(nl; r) Q(nl; r) dr \quad (32)$$

donde $Q(nl;r)$ esta formada por los siguientes términos:

$$-q(nl) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl;r)$$

que corresponde al término monoeléctrico de (17)

$$\frac{1}{2} q(nl) [q(nl) - 1] \frac{4}{r} Y_0(nl, nl; r) P(nl; r)$$

que corresponde al término de repulsión entre electrones equivalentes, cuando $k = 0$,

$$q(nl) q(n'l') \frac{2}{r} Y_0(n'l', n'l'; r) P(nl; r)$$

que corresponde al término de repulsión entre electrones de distintos grupos

$$-A_{lk} \frac{4}{r} Y_k(nl, nl; r) P(nl; r)$$

que corresponde al término de repulsión entre electrones equivalentes, cuando $k \neq 0$.

$$-B_{l'l'k} \frac{2}{r} Y_k(nl, n'l'; r) P(n'l'; r)$$

que corresponde al término de canje.

En la derivación de la fórmula de E' , se ha supuesto que las funciones radiales estaban normalizadas. Por otra parte, se ha supuesto que las funciones correspondientes a distintos n eran ortogonales. Por tanto, las variaciones

$\Delta P(nl; r)$ estarán sujetas a las condiciones de ortogonalidad (16). Estas pueden ser impuestas introduciendo unos multiplicadores de Lagrange $\lambda_{n'l, n'l}$ en la funcional.

$$E'' = E' + \sum_{n'n'l} \lambda_{n'l, n'l} \int_0^{\infty} P(nl; r) P(n'l; r) dr \quad (33)$$

y requiriendo que dicha funcional sea estacionaria para toda variación ΔP , ahora sin más restricciones que las de diferenciabilidad y de contorno.

Con estas condiciones, la variación de la energía media (33), viene dada por

$$\Delta E'' = \int_0^{\infty} \Delta P(nl; r) \left[Q(r) + 2 \sum_{n'} \lambda_{n'l, n'l} P(n'l; r) \right] dr$$

teniendo en cuenta (32). Por tanto, la condición para que E'' sea estacionaria para cualquier valor de ΔP es:

$$Q(r) + 2 \sum_{n'} \lambda_{n'l, n'l} P(n'l; r) = 0 \quad (34)$$

Teniendo en cuenta ahora la expresión de Q se encuentra:

$$\left[\frac{d}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(nl; r) - \varepsilon_{n'l, n'l} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(nl; r) =$$

$$= X(nl; r) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{n'l, n'l} P(n'l; r) \quad (35)$$

donde $X(nl;r)$ e $Y(nl;r)$ vienen definidas de la manera siguiente

$$X(nl;r) \equiv -\frac{2}{r} \sum'_{n'l'k} \frac{B_{ll'k}}{q(nl)} Y_k(nl, n'l'; r) P(n'l'; r) \quad (36)$$

y

$$Y(nl;r) \equiv Z(r) + \sum_k \alpha_{lk} Y_k(nl, nl; r) \quad (37)$$

siendo $\alpha_{l0} = 1$ $\alpha_{lk} = \frac{2A_{lk}}{q(nl)} \quad \forall k \neq 0$

$$Z(r) = Z - \sum_{nl} q(nl) Y_0(nl, nl; r) \quad (38)$$

Las ecuaciones (35) son conocidas con el nombre de ecuaciones de Hartree-Fock [19]. Estas proporcionan las mejores funciones radiales en el sentido variacional. Debido a que la función de onda total tiene la forma de un determinante de Slater, dicha función es invariante con respecto a una transformación ortogonal de las funciones monoeléctricas entre ellas. Por tanto, las soluciones de (35) correspondientes a distintos n serán también invariantes con respecto a una transformación ortogonal.

En la ecuación (37) Z es el número atómico, de forma que $Z(r)$ puede interpretarse como un número atómico efectivo apantallado por unas "distribuciones de carga" $Y_0(nl, nl; r)$.

2) Las Ecuaciones de Hartree-Fock como ecuaciones integrodiferenciales.

Dado que las ecuaciones de Hartree-Fock (35) dependen explícitamente de las funciones Y_k que son a su vez solucio

nes de unas ecuaciones diferenciales (26), la determinación de las funciones radiales soluciones de (35) pueden contemplarse como una resolución de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias simultáneas. A continuación, sin embargo, vamos a abordar el problema desde otro punto de vista, eliminando a Y_k .

Con este fin, definamos la función siguiente:

$$k_k(n'l'; r_i, r_j) = P(n'l'; r_i) U_k(r_i, r_j) P(n'l'; r_j) \quad (39)$$

A partir de esta definición, se puede poner:

$$\frac{1}{Y} Y_k(nl, n'l'; r_j) P(n'l'; r_i) = \int_0^{\infty} k_k(n'l'; r_i, r_j) P(nl; r_j) dr_j \quad (40)$$

Ahora, si introducimos esta ecuación en (36) las ecuaciones de Hartree-Fock (35), toman la forma:

$$\left[\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{2Y(nl; r_i)}{r_i} - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r_i^2} \right] P(nl; r_i) =$$

$$= -2 \sum_k \frac{B_{ell'k}}{q(nl)} \int_0^{\infty} k_k(n'l'; r_i, r_j) P(nl; r_j) dr_j + \sum_{m' \neq n} \varepsilon_{nl, m'l'} P(n'l'; r_i) \quad (41)$$

Por otra parte si se tiene en cuenta (37) y (40) se puede eliminar $Y_k(nl; r)$ con lo cual

$$\left[\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{2Z(r_i)}{r_i} - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r_i^2} \right] P(nl; r_i) =$$

$$= -2 \int_0^{\infty} k(nl; r_i, r_j) P(nl; r_j) dr_j + \sum_{m' \neq n} \varepsilon_{nl, m'l'} P(n'l'; r_i) \quad (42)$$

donde

$$k(nl; r_i, r_j) = \sum_k \left[\alpha_{lk} k_k(nl; r_i, r_j) + \sum_{nl \neq n'l'} \frac{B_{ll'k}}{q(nl)} k_k(n'l'; r_i, r_j) \right] \quad (43)$$

con lo cual las ecuaciones de Hartree-Fock toman la forma de unas ecuaciones integrodiferenciales que deben de resolverse de una forma iterativa.

3) Las Ecuaciones de Hartree

A partir de las ecuaciones (41) pueden deducirse fácilmente las ecuaciones de Hartree. Las integrales que aparecen en dichas ecuaciones provienen de las integrales de canje $K_{\alpha\beta}$ (13) que aparecen en la expresión de la energía media (6). Estas integrales se deben a la antisimetrización de la función de onda total, al intercambiarse las diferentes funciones monoeléctricas. Estas integrales no se presentan en el modelo de Hartree, en el cual la función de onda total no está antisimetrizada.

Por otra parte, si se recuerda que, en el modelo de Hartree, la función potencial conserva la simetría esférica, se puede omitir también los términos del desarrollo (37) de $Y_k(nl; r)$ con $k \neq 0$. En estas condiciones, las ecuaciones (42) toman la forma sencilla:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} [Z(r) + Y_0(nl, nl; r)] - \epsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} P(nl; r) = 0 \quad (44)$$

Cada una de estas ecuaciones tiene la forma de una ecuación correspondiente a una partícula en un campo central, cuyo potencial es:

$$\frac{1}{r} [Z(r) + Y_0(nl, nl; r)] \quad (45)$$

es decir, un potencial creado por el núcleo y una distribución de carga promediada esféricamente derivada de los electrones restantes.

Las ecuaciones (41), (42) y (44) son también conocidas como ecuaciones del campo autoconsistente (con o sin término de intercambio). La denominación de "autoconsistentes" surge de la forma de resolución de estas ecuaciones que requieren un proceso iterativo tal que las funciones $P(nl; r)$ necesarias para obtener el potencial deben ser consistentes con las funciones $P(nl; r)$ soluciones de dichas ecuaciones.

CAPITULO IV

C A P I T U L O I V

LA ESTRUCTURA DE LAS MOLECULAS

A. APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER

1) Separación de los movimientos electrónicos y nucleares

Una molécula es un sistema formado por la unión de varios átomos, es decir, una molécula es un sistema cuántico formado por varios núcleos atómicos alrededor de los cuales evolucionan unos electrones.

La búsqueda de estados estacionarios de un sistema tan complejo es un problema extremadamente complicado. Pero existe una característica simplificadora: la masa de los electrones es mucho más pequeña que la de los núcleos, mientras que las fuerzas que unen electrones y núcleos, son de una intensidad comparable. Por tanto, el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los núcleos. De este hecho, se deduce que estos dos movimientos pueden, en una muy buena aproximación, ser tratados separadamente. En efecto, en primera aproximación los electrones "ven" a los núcleos como centros de fuerza inmóviles y su estado dinámico es el de un sistema de electrones en presencia de núcleos fijos. En otras palabras, el estado dinámico de los electrones sigue adiabáticamente la evolución del potencial al cual están sometidos [20], [21] .

Por otra parte, como los electrones realizan un gran número de revoluciones en cada desplazamiento apreciable de los núcleos, se puede, sin gran error, reemplazar la interacción de los núcleos con los electrones por su valor medio en varias revoluciones electrónicas. La ecuación de Schroedinger correspondiente al movimiento de los núcleos resulta ser entonces una ecuación en la cual las variables electrónicas han desaparecido totalmente.

El potencial que figura en la ecuación de Schroedinger de los núcleos depende únicamente de la distancia mutua entre ellos. Puesto que la molécula es estable, este potencial presenta ciertamente uno o varios mínimos para unos valores bien determinados de distancias internucleares; estos mínimos corresponden a los puntos de equilibrio estable del sistema, puntos alrededor de los cuales los núcleos pueden efectuar pequeñas oscilaciones. A estas vibraciones internas de los núcleos, pueden superponerse movimientos de traslación y de rotación del conjunto. El movimiento de traslación se separa completamente y rigurosamente del resto mediante la introducción del centro de masas [22,23]; se sabe que este último se desplaza como una partícula libre cuya masa es igual a la masa total del sistema. En lo sucesivo, supondremos que se ha realizado esta separación del centro de masas.

2) El movimiento de los electrones en presencia de núcleos fijos

Continuando en el mismo espíritu del anterior apartado abordaremos el problema de la búsqueda de estados estacionarios de la molécula. Para ello, trataremos los electrones y los núcleos como partículas sin spin.

A continuación enumeraremos los grados de libertad electrónicos y nucleares por los índices i y j ; designaremos por x_i y X_j las coordenadas de los electrones y de los núcleos, por M_j la masa del núcleo de coordenada X_j . Asimismo designaremos también por T_e la energía cinética de los electrones y por T_N la de los núcleos y V el potencial de interacción entre las diversas partículas que componen la molécula. El hamiltoniano H de la molécula es por tanto

$$H = T_N + T_e + V \quad (1)$$

donde

$$T_N = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} \quad (2)$$

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$$

$V = V(x, X)$ es una cierta función de las coordenadas de los electrones y de los núcleos: por tanto es la suma de las energías coulombianas de las partículas del sistema to

masas de dos en dos.

Consideremos ahora el hamiltoniano más simple:

$$H^{\circ} = T_e + V \quad (3)$$

el cual se obtiene despreciando la energía cinética de los núcleos en la expresión de H . H° es el hamiltoniano del sistema en el límite cuando $M_j \rightarrow \infty$; sus estados estacionarios son los del sistema de electrones en presencia de los núcleos fijos. En efecto, como H° no contiene las derivadas parciales con respecto a las X_j , se tiene

$$[\sum_i, H^{\circ}] = 0 \quad (4)$$

H° y los X_j pueden ser diagonalizados separadamente. Dicho de otro modo, para obtener los valores propios de H° , se puede fijar unos valores precisos X_j para las coordenadas de posición de los núcleos y buscar los vectores propios de H° entre los vectores correspondientes a estos valores precisos de X_j . Designemos por X' el conjunto de las X_j . A cada conjunto X' dado corresponde una serie de valores propios de H° , $W_n(X')$, el número cuántico n sirve para distinguir los diferentes valores propios. Para n y X' dados se tiene uno o varios vectores propios linealmente independientes. En este último caso, se puede distinguir unos de otros por un índice suplementario que denotaremos por s . Finalmente, la ecuación de Schroedinger de H° se

pone de la forma :

$$H^0 |nS \mathcal{X}'\rangle = W_n(\mathcal{X}') |nS \mathcal{X}'\rangle \quad (5)$$

Dado que podemos separar las coordenadas electrónicas de las nucleares, el vector propio $|nS \mathcal{X}'\rangle$ se puede expresar como:

$$|nS \mathcal{X}'\rangle = |nS\rangle |\mathcal{X}'\rangle$$

Como vamos a trabajar en la representación de coordenadas $\{x, X\}$ el vector propio viene dado como

$$\begin{aligned} \langle r | nS \mathcal{X}'\rangle &= \langle \mathcal{X} | \langle x | nS \rangle | \mathcal{X}'\rangle = \langle \mathcal{X} | \mathcal{X}'\rangle \langle x | nS \rangle \\ &= \delta(\mathcal{X} - \mathcal{X}') \psi_{nS}(x, \mathcal{X}') \end{aligned} \quad (6)$$

donde la función $\psi_{nS}(x, \mathcal{X}')$ es solución de la ecuación de Schroedinger siguiente

$$\left[T_e + V(x, \mathcal{X}') \right] \psi_{nS}(x, \mathcal{X}') = W_n(\mathcal{X}') \psi_{nS}(x, \mathcal{X}') \quad (7)$$

En la ecuación (7), X' juega el papel de simples parámetros y por tanto dicha ecuación corresponde a la ecuación de Schroedinger de los electrones donde se han fijado las posiciones de los núcleos X' .

3) La aproximación adiabática

Consideremos el problema de valores propios del hamiltoniano H . De las definiciones (2) y (3), tenemos

$$H = H^0 + T_N \quad (8)$$

Si el término de energía cinética de los núcleos T_N pudiera despreciarse completamente, el hamiltoniano de la molécula se reduciría a H^0 y cada estado estacionario $|nX'\rangle$ correspondería a un valor bien preciso del número cuántico n y una posición bien precisa X' de los núcleos. Los núcleos permanecerían fijos en X' y el movimiento de los electrones estaría representado por la función $\psi_m(X, X')$. El efecto de T_N es pues acoplar los vectores propios de H^0 correspondientes a unos conjuntos X' próximos (dos conjuntos de posiciones de los núcleos vecinos).

En la aproximación adiabática, se desprecia el acoplamiento entre vectores cuyos números cuánticos electrónicos son diferentes, es decir, se admite que " n " es un buen número cuántico [24].

$$n \simeq \text{cte} \quad (9)$$

En esta hipótesis, los vectores propios de H son combinaciones lineales de los vectores $|nX'\rangle$ correspondientes a un valor de " n " bien determinado, dichos vectores tienen la forma:

$$\int |nX'\rangle \psi(X') dX' \quad (10)$$

donde $\psi(X')$ es una función a determinar de las coordenadas nucleares X' . En la representación $\{x, X\}$, los vectores de este tipo están representados por unas funciones de onda de la forma:

$$\Phi_m(x, X) = \varphi_m(x, X) \psi(X) \quad (11)$$

Para determinar los valores propios de H en esta aproximación, basta aplicar el método variacional tomando $\Phi_m(x, X)$ como función de prueba.

4) El hamiltoniano de los núcleos en la aproximación adiabática.

A continuación, vamos a determinar la función $\psi(X)$, con ayuda del método variacional, y vamos a comprobar qué ecuación debe de satisfacer para que $\psi(X)$ describa los movimientos de los núcleos. Para este propósito $\psi(X)$ será de cuadrado sumable.

Expresemos seguidamente la funcional energía $E[\Phi_m]$ en término de la función $\psi(X)$:

$$\langle \Phi_m | H | \Phi_m \rangle = \iint \Phi_m^* (H \Phi_m) dx dX = \int \psi^* (H_m \psi) dX \quad (12)$$

donde se ha definido un nuevo operador que actúa sobre el espacio de los $\psi(x)$,

$$H_m \psi \equiv \int \varphi_m(x, \Sigma) [H \varphi_m(x, \Sigma) \psi(\Sigma)] dx \quad (13)$$

donde se ha supuesto $\varphi_m(x, X)$ real ya que es solución de la ecuación (7).

Por otra parte, se puede escribir:

$$\langle \Phi_m | \Phi_m \rangle = \iint |\Phi_m|^2 dx d\Sigma = \int |\psi|^2 d\Sigma \quad (14)$$

ya que se supone la función electrónica normalizada.

Por tanto, se tiene:

$$E[\Phi_m] = \frac{\int \psi^* (H \psi) d\Sigma}{\int |\psi|^2 d\Sigma} \quad (15)$$

En la aproximación adiabática, las funciones $\psi(\Sigma)$ que hacen estacionaria la funcional energía (15) satisfacen necesariamente la ecuación de Schroedinger

$$H_m \psi = E \psi \quad (16)$$

la cual describe el movimiento de los núcleos.

Los niveles de energía correspondientes a un mismo número cuántico "n" (electrónico) son los valores propios de H_n . Para poder dar un mayor significado físico a dicho observable, vamos a analizar a continuación el operador H_n , teniendo en cuenta su definición (13) así como (8).

De la ecuación (7) del apartado 2) se deduce:

$$H^0 \varphi_m(x, \mathbf{X}) \psi(\mathbf{X}) = W_m(\mathbf{X}) \varphi_m(x, \mathbf{X}) \psi(\mathbf{X})$$

Teniendo en cuenta ahora la propiedad de normalización de las funciones electrónicas, se puede poner:

$$\int \varphi_m [H^0 \varphi_m \psi] dx = W_m(\mathbf{X}) \psi(\mathbf{X}) \quad (17)$$

Por otra parte, la aplicación del operador de energía cinética T_N sobre la función de onda total $\Phi = \varphi_m \psi$ conduce a:

$$T_N \varphi_m \psi = \sum_j \left(\frac{-\hbar^2}{2M_j} \right) \left[\varphi_m \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{X}_j^2} + 2 \frac{\partial \varphi_m}{\partial \mathbf{X}_j} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{X}_j} + \frac{\partial^2 \varphi_m}{\partial \mathbf{X}_j^2} \psi \right] \quad (18)$$

Esta ecuación puede simplificarse, aprovechando la propiedad de normalización de la función electrónica:

$$\int \varphi_m^2(x, \mathbf{X}) dx = 1 \quad (19)$$

propiedad que implica las relaciones siguientes que pueden obtenerse derivando miembro a miembro dicha ecuación (19)

$$\int \varphi_m \frac{\partial \varphi_m}{\partial \mathbf{X}_j} dx = 0 \quad (20)$$

$$\int \varphi_m \frac{\partial^2 \varphi_m}{\partial \mathbf{X}_j^2} dx = - \int \left(\frac{\partial \varphi_m}{\partial \mathbf{X}_j} \right)^2 dx$$

Multiplicando ahora por la izquierda la ecuación (18) por φ_m e integrando sobre la variable electrónica, se

encuentra una expresión simplificada:

$$\int \psi_m (T_N \psi_m \psi) dx = (T_N + W'_m) \psi \quad (21)$$

donde

$$T_N \psi \equiv \sum_j \frac{-\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \quad (22)$$

el segundo término de (18) se anula en virtud de (20) y don de el tercer término puede ponerse como

$$W'_m \psi = \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \left(\frac{\partial \psi_m}{\partial X_j} \right)^2 dx \psi \quad (23)$$

en virtud de las mismas relaciones (20).

De la definición de H_n (13) se deduce que

$$H_m = T_N + W'_m(\underline{X}) + W_m \quad (24)$$

Los términos de esta ecuación se interpretan fácilmen te. W_n es el valor propio del operador hamiltoniano electr_ó nico, para una posición fija de los núcleos. Mide la energía potencial de los núcleos con su cortejo de electrones. T_N es el operador de energía cinética nuclear. Finalmente, W'_n es la corrección que se encuentra en la aproximación adiabática, la cual suele despreciarse en la aproximación de los núcleos fijos. Esta última aproximación es más comunmente conocida con el nombre de aproximación de Born-Oppenheimer.

B) ECUACIONES DE ROOTHAAN

1) Modelo Hartree-Fock restringido

En el capítulo anterior, hemos desarrollado el modelo de Hartree-Fock para la determinación de funciones de onda correspondientes a sistemas atómicos con capas o grupos (nl) completos. Vimos que resultaban sistemas de ecuaciones acopladas (o integro diferenciales) de una sola variable.

La generalización del método al campo de las moléculas, sin embargo, resulta muy difícil, ya que implica la resolución de unas ecuaciones acopladas (o integrodiferenciales) de varias variables. Para evitar esta dificultad, Roothaan [25] propuso postular una forma analítica a la solución Hartree-Fock desarrollándola en términos de unas funciones de base conocidas, siguiendo el procedimiento de expansión de Ritz [26]. De esta manera, consigue resolver el problema variacional aunque de una forma aproximada.

El método propuesto había sido ya utilizado anteriormente por Coulson [27] en el estudio de la molécula de H_2 . Fue sistematizado más tarde independientemente por Hall [28] y Roothaan [25].

a) Deducción de las ecuaciones de Roothaan.

A continuación vamos a resolver el problema variacional en la aproximación de Roothaan. Para ello, vamos a definir primero los operadores de coulomb y de canje.

De las expresiones de las integrales (4) y (5) del capítulo anterior podemos definir los operadores de coulomb y de canje:

$$J_i(\mu) |\varphi_j(\mu)\rangle \equiv \langle \varphi_i(v) | \frac{1}{r_{\mu v}} | \varphi_i(v)\rangle | \varphi_j(\mu)\rangle \quad (25)$$

$$K_i(\mu) |\varphi_j(\mu)\rangle \equiv \langle \varphi_i(v) | \frac{1}{r_{\mu v}} | \varphi_j(v)\rangle | \varphi_i(\mu)\rangle$$

Teniendo en cuenta estas definiciones, las integrales correspondientes de coulomb y de canje se escriben:

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(\mu) | J_j(\mu) | \varphi_i(\mu)\rangle \quad (26)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(\mu) | K_j(\mu) | \varphi_i(\mu)\rangle$$

A continuación, notemos que si disponemos de un conjunto completo de funciones $\{\chi_p\}$, soluciones aproximadas del problema variacional, podemos desarrollar cada función monoeléctronica de Hartree-Fock u orbital en términos de esta base:

$$\varphi_i = \sum_p c_{pi} \chi_p \quad (27)$$

Si el conjunto de base $\{\chi_p\}$ es completo los orbitales pueden ser determinados exactamente. En la práctica, sin embargo, se trunca la expansión de forma que sólo se obtiene una aproximación. Para evitar toda dependencia

líneal de los orbitales, el número de funciones de base "m" debe ser superior (o igual) al número de orbitales.

Desarrollando pues los orbitales en un conjunto limitado de funciones de base $\{\chi_p\}$ podemos definir las siguientes matrices.

Si χ es una matriz fila $(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m)$ entonces $S = \chi^T \chi$ es una matriz cuadrada de $m \times m$ definida por los elementos $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$. C_p es una matriz columna representando al orbital ψ_p en el espacio de los χ .

Asímismo, se puede definir las matrices que representan, en la base considerada, a los operadores que aparecen en la expresión de la energía, es decir, a los operadores monoeléctronicos H_i^0 , de coulomb y de canje:

$$H^{pq} = \langle \chi_p | H^0 | \chi_q \rangle \quad (28)$$

$$J_i^{pq} = \langle \chi_p | J_i | \chi_q \rangle \quad K_i^{pq} = \langle \chi_p | K_i | \chi_q \rangle \quad (29)$$

En este formalismo, las integrales (3), (4) y (5) del capítulo III, se escriben:

$$\begin{aligned} I_i &= \langle \psi_i | H^0 | \psi_i \rangle = C_i^T \chi^T H^0 \chi C_i = C_i^T H^0 C_i \\ J_{ij} &= \langle \psi_i | J_j | \psi_i \rangle = C_i^T J_j C_i = C_j^T J_i C_j \\ K_{ij} &= \langle \psi_i | K_j | \psi_i \rangle = C_i^T K_j C_i = C_j^T K_i C_j \end{aligned} \quad (30)$$

Teniendo en cuenta ahora estas definiciones así como la expresión (2) para la energía total, se encuentra para un sistema de capas cerradas (2n electrones):

$$E = 2 \sum_i^n C_i^\dagger H^0 C_i + \sum_{i,j}^n C_i^\dagger (2J_j - K_j) C_i \quad (31)$$

Por otra parte, introduzcamos el condicionamiento de ortonormalidad entre los orbitales, que tendrá que mantenerse después de la aplicación del proceso variacional:

$$E' = E - \sum_{i,j}^n \lambda_{ij} (C_i^\dagger S C_j - \delta_{ij}) \quad (32)$$

donde λ_{ij} son unos multiplicadores de Lagrange. Busquemos ahora el conjunto de los $\{C_i\}$ tal que hagan $\delta E' = 0$ para cualquier variación arbitraria δC_i de los coeficientes de expansión (27).

Después de aplicar el método variacional, en forma análoga a la utilizada en la deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock se obtienen las ecuaciones que proporcionan el mejor conjunto de coeficientes $\{C_i\}$ [25] y [29]:

$$\mathbb{F} C_i = \sum_j^n S C_j \lambda_{ij} \quad (33)$$

donde la matriz \mathbb{F} , conocida con el nombre de matriz de Fock, viene dada por la siguiente expresión:

$$\mathbb{F} = H^0 + \sum_j^n (2J_j - K_j) \quad (34)$$

Las ecuaciones (33) son conocidas con el nombre de ecuaciones de Roothaan. Debido a la invariancia del operador de Hartree-Fock con respecto a los orbitales ocupados [25] , estas ecuaciones (33) pueden simplificarse:

$$\mathbb{F} C'_i = \varepsilon_i S C'_i \quad (35)$$

Lo que volvemos a escribir de una forma más compacta

$$\mathbb{F} C' = \varepsilon_i S C' \quad (36)$$

donde C' ahora es una matriz cuadrada de m columnas

$$C' = (C'_1, C'_2, \dots, C'_m) \quad (37)$$

Ahora, las ecuaciones pueden considerarse como un sistema de ecuaciones pseudo-lineales. Para que dicho sistema de ecuaciones sea compatible hace falta que el determinante de sus coeficientes sea igual a cero:

$$\det | \mathbb{F} - \varepsilon S | = 0 \quad (38)$$

Obteniéndose así un determinante secular de m raíces.

b) Discusión de las ecuaciones de Roothaan.

Como la matriz \mathbb{F} depende de los $\{C'_i\}$ a través de las matrices J_j y K_j , estas ecuaciones seculares no son lineales y deben ser resueltas de una manera iterativa. Partimos de una matriz $C^{(i)}$ como primera apro

ximación, construimos la correspondiente $F^{(i)}$, entonces resolvemos la ecuación secular (38), obtenemos los ϵ_i y con ellos vamos a las ecuaciones (35) y obtenemos una matriz $C^{(2)}$. El proceso se repite hasta que la matriz $C^{(n)}$ y la $C^{(n+1)}$ coincidan dentro de margen de error previamente prefijado.

Puesto que las funciones de base $\{\chi_p\}$ no son variadas, este método no conduce al valor límite Hartree-Fock, a menos que el desarrollo (27) sea lo suficientemente amplio. Las "n" raíces más bajas de la ecuación secular corresponden a los orbitales ocupados. Los restantes orbitales son llamados orbitales virtuales y pueden ser usados para construir configuraciones excitadas y por tanto para un cálculo de interacción de configuraciones para mejorar la energía.

Con objeto de simplificar las ecuaciones de Roothaan se puede emplear una base ortogonal [29]. Puesto que siempre es posible transformar cualquier conjunto de funciones linealmente en un nuevo conjunto ortonormal sin que la hipótesis de una base ortonormal quite generalidad. Por tanto las ecuaciones de Roothaan, con esta nueva base, se escriben

$$F C = \epsilon C \quad (39)$$

Las ecuaciones de Roothaan se conocen también como las ecuaciones del modelo RHF (Restricted Hartree-Fock), por las razones que veremos en el apartado siguiente.

2) Modelo Hartree-Fock no-restringido (UHF)

En el capítulo anterior, se estableció el modelo Hartree-Fock para sistemas atómicos con capas o grupos (nl) completos. La función de onda correspondiente cumplía las dos condiciones siguientes a) Dicha función de onda tenía la forma de un producto antisimetrizado de spinorbitales; b) los spinorbitales de spin contrario (de un mismo grupo) tienen la misma función espacial, llamada orbital.

Esta segunda condición es conocida con el nombre de condición de doble ocupación. Puede considerarse que tiene carácter restrictivo [30-34] ya que no tiene justificación teórica. Se ha observado solamente que corresponde normalmente al mínimo de la energía total, en el caso de los sistemas con capas cerradas, tanto atómicos como moleculares.

En los sistemas con capas abiertas, no se ha observado nada parecido. Parece interesante, por tanto, generalizar el modelo primitivo de Hartree-Fock, prescindiendo de la restricción de doble ocupación. En estas condiciones, la función de onda total se escribe como un producto antisimetrizado de spinorbitales con partes espaciales diferentes:

$$\Psi = |\psi_1(1)\bar{\psi}'_1(2)\dots\psi_p(i)\bar{\psi}'_p(i+1)\dots| \quad (40)$$

Este modelo es conocido con el nombre de "Unrestricted Hartree-Fock" UHF, es decir, Hartree-Fock no-restringido. Se le designa también a veces por las siglas DODS, "different-

orbitals with different spin", pero esta denominación es menos específica ya que se la aplica en el caso de modelos más refinados.

a) Deducción de las ecuaciones UHF

Por las mismas razones a las expuestas en el modelo RHF se aplica el formalismo Roothaan para la deducción de las ecuaciones UHF, aproximando los spinorbitales en términos de unas funciones de base conocidas:

$$\psi_p = \sum_q^M C_{pq} \chi_q \quad \bar{\psi}'_p = \sum_q^M C'_{pq} \chi_q \quad (41)$$

o en forma matricial:

$$\psi_p = \mathbf{X} C_p \quad \bar{\psi}'_p = \bar{\mathbf{X}} C'_p \quad (42)$$

Por comodidad suelen desarrollarse los spinorbitales de spin α y β dentro de dos bases idénticas aunque de spin contrario. Se tiene entonces:

$$\langle \chi_k | \chi_l \rangle = \langle \bar{\chi}_k | \bar{\chi}_l \rangle = S_{kl} \quad (43)$$

Del mismo modo, pueden escribirse otras tantas igualdades entre los elementos de matriz, que representan a los operadores H_i^0 , J_q y \bar{J}_q , en ambas bases:

$$\langle \chi_k | H^0 | \chi_l \rangle = \langle \bar{\chi}_k | H^0 | \bar{\chi}_l \rangle = H_{kl}^0$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_k | J_q | \chi_l \rangle &= \langle \bar{\chi}_k | J_q | \chi_l \rangle = J_q^{kl} \\ \langle \chi_k | \bar{J}_q | \chi_l \rangle &= \langle \bar{\chi}_k | \bar{J}_q | \chi_l \rangle = \bar{J}_q^{kl} \end{aligned} \quad (44)$$

Se comprueba fácilmente, en cambio, a partir de las definiciones de los operadores de canje K_q , se tiene :

$$\langle \chi_k | K_q | \chi_l \rangle = K_q^{kl} \quad \langle \bar{\chi}_k | K_q | \bar{\chi}_l \rangle = 0 \quad (45)$$

$$\langle \chi_k | \bar{K}_q | \chi_l \rangle = 0 \quad \langle \bar{\chi}_k | \bar{K}_q | \bar{\chi}_l \rangle = \bar{K}_q^{kl}$$

Con estas definiciones, y aplicando el método variacional a la función UHF (40) se encuentran las ecuaciones de Hartree-Fock, UHF, para un sistema con capas abiertas [29] [35] y [36] :

$$\left[H^0 + \sum_q^{m_\alpha} (J_q - K_q) + \sum_q^{m_\beta} \bar{J}_q \right] C_p = S C_p \epsilon_p \quad (46)$$

$$\left[H^0 + \sum_q^{m_\beta} (\bar{J}_q - \bar{K}_q) + \sum_q^{m_\alpha} J_q \right] C'_p = S C'_p \epsilon'_p$$

o también, en forma abreviada:

$$F^\alpha C_p = S C_p \epsilon_p \quad F^\beta C'_p = S C'_p \epsilon'_p \quad (47)$$

Estas ecuaciones pueden considerarse como una generalización de las ecuaciones de Roothaan. La resolución de las

ecuaciones seculares correspondientes nos proporciona en principio el valor de la energía de cada orbital, así como los vectores C_p y C'_p correspondientes, es decir, los spinorbitales expresados en función de los spinorbitales de base χ y $\bar{\chi}$.

Para resolver estas ecuaciones (47) hace falta, sin embargo, conocer previamente los valores de las matrices F^α y F^β ; Es necesario por tanto recurrir a un proceso iterativo, calculando primero unas matrices F^α y F^β aproximadas con unos orbitales de partida. Por otra parte, como ambas matrices de Fock F^α y F^β dependen de todos los spinorbitales, tanto de los de spin α como los de spin β , a través de las matrices J_q , \bar{J}_q y K_q (46), la determinación de todos los spinorbitales debe realizarse simultáneamente, realizando dos diagonalizaciones sucesivas de las matrices F^α y F^β respectivamente. El proceso en tero se repite entonces hasta llegar a la autoconsistencia, como se hacía en las ecuaciones de Roothaan.

b) Energía de correlación

Como sabemos, nos estamos moviendo dentro del modelo de electrones "independientes". Para medir la magnitud del error cometido se utiliza corrientemente el concepto de energía de correlación, se define como la diferencia entre energía exacta, no relativista y la calculada a partir del modelo convencional de Hartree-Fock.

$$E_{\text{Corr}} = E_{\text{ex}} - E_{\text{RHF}}$$

Para tener en cuenta una parte de este efecto de correlación, se puede asociar funciones espaciales diferentes a los electrones de spin opuesto, perteneciendo a un mismo nivel [34], [37], [38] y [39]. Es el modelo UHF. Se comprende entonces que la probabilidad de colisión disminuye. A este modelo, se le conoce también con el nombre del método de los spines polarizados debido a que inicialmente se empleó en el cálculo de propiedades de sistemas electrónicos de momento de spin no nulo, donde la densidad de spin, no compensada se distribuye a través de todos los niveles [34] y [37].

Sin embargo este modelo presenta ciertos inconvenientes. La función UHF no existe necesariamente [40] y [41], es decir, que si se intenta calcular los mejores spinorbitales, por aplicación del principio variacional con una función UHF de prueba se encuentra una función RHF, con unas funciones espaciales idénticas para los electrones de spin contrario. Este fenómeno se presenta normalmente en el caso de los estados fundamentales singletes, donde $M_s = 0$.

Debido a las degeneraciones de spin [42] la función UHF no es necesariamente única. Por otra parte, un determinante de Slater construido en estas condiciones deja de ser función propia del operador \hat{S}^2 , resultando que la función

UHF no es función propia de S^2 . Este inconveniente puede ser evitado, porque una vez obtenida la función, por ejemplo, por aplicación del método variacional, ésta puede ser proyectada sobre la componente de spin deseada [39] .

CAPITULO V

C A P I T U L O V

MODELOS HARTREE-FOCK PROYECTADO Y SEMIPROYECTADO

A. MODELO HARTREE-FOCK PROYECTADO

Como vimos en el capítulo anterior la función UHF no es función propia de \hat{S}^2 , es decir, no es función pura de spin. Para evitar este inconveniente Löwdin [38] propuso un método que consiste en proyectar la función UHF antes de aplicar el método variacional. Este procedimiento se conoce actualmente bajo el nombre de Hartree-Fock Proyectado (PHF), aunque inicialmente se llamara Hartree-Fock Extendido. Ahora vamos a ver un breve esquema de dicho método.

1) El proyector de Löwdin

Existen varios métodos para obtener funciones propias del operador \hat{S}^2 . Uno de ellos es la construcción genealógica [42-46], el cual consiste en la construcción gradual de funciones propias de spin, comenzando con la función correspondiente a un electrón.

Otro método es el del proyector de Löwdin [47] y [48]. la idea básica del método es analizar la función en sus componentes funciones propias de spin. Este método por tanto puede ser llamado analítico, en contraste con el método generalógico, el cual es esencialmente un procedimiento sintético.

Primeramente eligiremos una función de spin para N electrones como un producto de μ funciones α y ν funciones β

$$\Theta = \alpha(1) \beta(2) \dots \alpha(N) \quad (1)$$

Θ es una función propia del operador \hat{S}_z con valor propio $S_z = \frac{1}{2}(\mu - \nu)$. Generalmente Θ no es función propia de \hat{S}^2 . Si formamos todos los posibles productos de funciones de spin, entonces podríamos construir en principio combinaciones lineales de estos productos, las cuales serían funciones propias de \hat{S}^2 .

Recíprocamente la función (1) puede escribirse como una combinación lineal de funciones propias de spin [49]:

$$\Theta_i = \sum_S c_S Y(S, i) = \sum_S Y(S, i) \quad (2)$$

En el método de los proyectores de Löwdin consiste en eliminar de (2) las contribuciones de todas las funciones propias de spin excepto la del spin deseado. Podemos usar el hecho de que el operador $[\hat{S}^2 - S(S+1)]$ aniquila las funciones propias de spin pertenecientes al valor propio S , tal que tenemos que aplicar sucesivamente los siguientes operadores (sistema con un número par de e^-)

$$(\hat{S}^2 - 0.1) (\hat{S}^2 - 1.2) \dots (\hat{S}^2 - (L-1)L) (\hat{S}^2 - (L+1)(L+2)) \dots$$

excepto el aniquilador correspondiente al valor propio L .

El operador deseado tendría la siguiente forma

$$O_L = \frac{\prod_{s \neq L}^m (\hat{S}^2 - s(s+1))}{\prod_{s \neq L}^m (L(L+1) - s(s+1))} \quad (3)$$

El denominador se ha insertado para garantizar que

$O_L Y(L, i) = Y(L, i)$. Pero tenemos que darnos cuenta que debido a que los coeficientes C_S en (2) son distintos de la unidad, por tanto el resultado final obtenido mediante el empleo del operador O_L no será una función normalizada.

Si usamos el operador O_L dos veces, obtenemos

$$O_L \theta_i = Y(L, i) \quad O_L Y(L, i) = Y(L, i) \quad O_L^2 = O_L \quad (4)$$

el operador es idempotente y además unitario $O_L^\dagger = O_L^{-1}$ por tanto este operador es un proyector y ésta es la razón por la cual a este método también se le llama el método del operador de proyección.

También una propiedad importante que se deduce de la definición del operador de proyección (3) es

$$O_k O_L \theta_i = O_k Y(L, i) = 0 \quad (5)$$

Finalmente, si tomamos todos los posibles valores propios de spin compatibles con el número de electrones dado, y tomamos la suma de todas las proyecciones, el resultado

será igual a la función original

$$\sum_L O_L \theta_i = \sum_L Y(L,i) = \theta_i \quad (6)$$

Dicho de otra forma, significa que la suma de todos los operadores de proyección es el operador unidad. Con lo que las relaciones básicas pueden por tanto ser expresadas con las siguientes fórmulas:

$$O_k O_L = \delta_{Lk} O_k \quad \sum_k O_k = 1 \quad (7)$$

2) la función Hartree-Fock proyectada

Vamos ahora a estudiar a continuación la acción del operador de proyección (3) sobre un producto de funciones de spin. Para ello, vamos a representar la suma de las posibles funciones productos de spin, construidas con p funciones α y q funciones β , ($p+q=N$), por $[\alpha^p \beta^q]$. El número de términos generados por las posibles permutaciones, que aparecen en el corchete, viene dado por $\binom{p+q}{p}$ por ejemplo en el caso del producto de 2 funciones α y una función β tenemos 3 funciones productos:

$$[\alpha^2 \beta] = \alpha \alpha \beta + \alpha \beta \alpha + \beta \alpha \alpha$$

De las definiciones de $[\alpha^p \beta^q]$ y de la definición de los operadores S_+ y S_- se encuentra fácilmente [49] las siguientes relaciones que nos serán de una

gran utilidad posteriormente

$$\hat{S}_+ [\alpha^p \beta^q] = (p+1) [\alpha^{p+1} \beta^{q-1}]$$

$$\hat{S}_- [\alpha^p \beta^q] = (q+1) [\alpha^{p-1} \beta^{q+1}]$$
(8)

Ahora, para una mayor claridad de lo que sigue, conviene establecer un cierto orden en la función inicial. Por ejemplo, en el caso de un sistema con un número par de electrones con $n_\alpha = n_\beta = n$, consideremos la función sin proyectar:

$$T_0 = \alpha(1) \dots \alpha(n) \beta(n+1) \dots \beta(2n)$$
(9)

para una función inicial $\mu = n$, $\nu = n$ de forma que $M_S = 0$.

Entonces, una suma de productos de funciones de spin correspondiente a k transposiciones se escribe:

$$T_k = [\alpha^{m-k} \beta^k] [\alpha^k \beta^{m-k}]$$
(10)

donde el primer corchete se refiere a las n primeras funciones de spin, mientras que el segundo se refiere a las restantes.

En general T_k no es función propia de \hat{S}^2 , y la aplicación de este operador producirá una combinación de tres T_k , como veremos.

Teniendo en cuenta la definición de \hat{S}^2 :

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z \quad (11)$$

y descomponiendo la acción de los operadores S_+ y S_- en dos partes: la primera sobre los n primeros electrones, es decir, sobre el primer corchete de T_k de (10), y la segunda sobre los electrones restantes, es decir, el segundo corchete de T_k . La aplicación de las expresiones (8) produce los siguientes resultados

$$\begin{aligned} \hat{S}_- T_k &= (k+1) [\alpha^{m-k-1} \beta^{k+1}] [\alpha^k \beta^{n-k}] + \\ &\quad + (m-k+1) [\alpha^{m-k} \beta^k] [\alpha^{k+1} \beta^{m-k+1}] \\ \hat{S}_+ \hat{S}_- T_k &= (k+1) \{ (m-k) T_k + (k+1) T_{k+1} \} + \\ &\quad + (m-k+1) \{ (m-k+1) T_{k-1} + k T_k \} \\ \hat{S}^2 T_k &= (m-k+1)^2 T_{k-1} + [2k(m-k)+n] T_k + (k+1)^2 T_{k+1} \quad (12) \\ \hat{S}_z T_k &= 0 \end{aligned}$$

Aplicando el operador de proyección (3) a T_0 :

$$D_S T_0 = \frac{\prod_{L+S}^m (\hat{S}^2 - L(L+1))}{\prod_{L+S}^m (S(S+1) - L(L+1))} T_0 \quad (13)$$

el operador puede escribirse como:

$$O_S T_0 = C(\hat{S}^{2m} + a_1 \hat{S}^{2m-2} + \dots + a_{m-1} \hat{S}^2 + a_m \cdot 1) T_0 \quad (14)$$

El valor de los coeficientes a no es importante para la siguiente derivación, ahora veremos que ocurre cuando los diferentes operadores de la expresión (14) están aplicados a T_0 .

La aplicación del operador \hat{S}^2 a T_0 conducirá a una combinación, según (12), de T_0 y T_1 .

$$\hat{S}^2 T_0 = n T_0 + T_1, \quad \hat{S}^2 T_1 = n^2 T_0 + (3n-2) T_1 + 4 T_2 \quad (15)$$

Empleando las anteriores expresiones resulta que la aplicación de \hat{S}^4 a T_0 dará una combinación lineal de T_0 , T_1 y T_2 . Es fácil comprobar que aplicando el operador de proyección a T_0 , resultará finalmente una combinación lineal de todos los T_k de 0 a n:

$$O_S T_0 = \sum_{k=0}^n C(S, k) T_k \quad (16)$$

Esta ecuación nos da la forma de la función proyectada. El problema, por tanto se ha reducido a la determinación de los coeficientes $C(S, k)$. Estos coeficientes jugarán un papel crucial en la expresión de la energía. A partir de la función proyectada, la cual es una función propia del operador \hat{S}^2 perteneciente al valor propio $S(S+1)$, se pueden

obtener expresiones para los coeficientes y fórmulas de recu
urrencia para ellos [38] y [50-54] .

Como sabemos, la función Hartree-Fock no restringida,
 UHF, tiene la forma, para un sistema con $2n$ electrones

$$D_{00} = A u(1) \dots u_n(n) v_1(n+1) \dots v_m(2n) \alpha(1) \dots \alpha(n) \beta(n+1) \dots \beta(2n)$$

donde A es el operador de antisimetrización. El operador de
 proyección conmuta con el antisimetrizador, porque \hat{S}^2 commu
ta con él puesto que O_s actúa solamente sobre las variables
 de spin, por tanto proyectando la función UHF se obtiene:

$$\Psi^{PHF} = O_S D_{00} = O_S A u(1) \dots v_m(2n) \alpha(1) \dots \beta(2n)$$

Esta nueva función es conocida con el nombre de fun-
 ción Hartree-Fock proyectada.

De la definición de T_0 (9) y empleando la expresión
 (16) se obtiene:

$$\begin{aligned} \Psi^{PHF} &= A u_1(1) \dots u_n(n) v_1(n+1) \dots v_m(2n) O_S T_0 = \\ &= A u_1(1) \dots u_n(n) v_1(n+1) \dots v_m(2n) \sum_{k=0}^n C(S,k) T_k = \\ &= \sum_{k=0}^n C(S,k) A u_1(1) \dots u_n(n) v_1(n+1) \dots v_m(2n) T_k \quad (17) \end{aligned}$$

o en forma abreviada

$$\Psi^{PHF} = \sum_{k=0}^m C(S,k) D_k \quad (18)$$

donde D_k es la suma de todos los determinantes de Slater obtenidos por el mismo número k de transposiciones.

Desgraciadamente, el número de determinantes crece muy rápidamente con el número de electrones. De una manera general, se comprueba que la función PHF puede contener hasta $\binom{N}{n}$ determinantes (donde N es el número total de electrones y n el número de electrones de un spin determinado. Por tanto resulta que la determinación de la función PHF llega a ser un problema prácticamente imposible a medida que se aumenta el número de electrones. No obstante a partir de la función PHF (18) se han obtenido unas ecuaciones Hartree-Fock proyectadas basándose en el teorema de Brillouin generalizado [55-61] y existen algunos cálculos de éste género en la literatura científica [62-72] .

Para evitar la dificultad de que el número de determinantes sea demasiado elevado se ha propuesto incorporar el proyector en el interior del determinante para evitar el desarrollo lineal [73] . También se ha remplazado el proyector por unos operadores que permutan las funciones de spin incorporando el proyector, en el antisimetrizador [74-75] . Análogamente se han desarrollado métodos particulares, como el método de los Orbitales Moleculares Alternantes (AMO),

el cual se puede aplicar a los hidrocarburos aromáticos [76].

B. MODELO HARTREE-FOCK SEMI-PROYECTADO

Hace tiempo, en este laboratorio el prof. Smeyers[77] demostró que una función formada por dos determinantes UHF

$$\Psi^{\text{HPHF}} = D_{00} + (-1)^m D_{mm} \quad (19)$$

donde

$$D_{00} = |\varphi_1 \bar{\varphi}'_1 \varphi_2 \bar{\varphi}'_2 \dots \varphi_m \bar{\varphi}'_m|$$

$$D_{mm} = |\bar{\varphi}_1 \varphi'_1 \bar{\varphi}_2 \varphi'_2 \dots \bar{\varphi}_m \varphi'_m|$$

contiene sólo estados con números cuánticos de spin pares. Por tanto, se sugirió que esta función sería capaz de introducir parte de energía de correlación, en el caso de los estados fundamentales singletes.

Puesto que esta función puede ser considerada como una forma restringida de la función PHF, en la cual la mitad de las componentes de spin han sido eliminadas, por tanto se definió como función semiproyectada Hartree-Fock "Half-Projected Hartree-Fock Functions" (HPHF).

1) El operador de semiproyección

Podemos definir el operador de semiproyección como un

proyector el cual selecciona las componentes de spin con números cuánticos S , pares o impares, de una función de onda. La construcción de tal operador puede surgir directamente de aplicar la técnica usual de proyección [69], aquí sólo haremos una breve exposición.

Consideremos la función PHF, correspondiente a un sistema de capas cerradas $S_z = 0$. Del apartado anterior empleando una notación un poco diferente:

$$\Psi = O^S D_{00} = \sum_p^n C_p(n, S) \sum_k D_{pk} = \sum_p^n C_p(n, S) D_p \quad (20)$$

En estas expresiones, D_{pk} son los determinantes de Slater generados por todas las posibles permutaciones de las funciones de spin; y D_p , la suma de todos los determinantes de Slater diferentes obtenidos por el mismo número de trasposiciones p .

Podemos poner la última expresión de la siguiente manera.

$$O^S D_{00} = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^m C_p(n, S) D_p + \frac{1}{2} \sum_{p=0}^m C_{m-p}(n, S) D_{m-p} \quad (21)$$

En el segundo término de esta expresión, hemos invertido solamente el orden de la sumación. Por tanto, D_p y D_{n-p} están relacionados por la siguiente ecuación.

$$D_{m-p} = P_{\alpha\beta} D_p \quad (22)$$

donde $P_{\alpha\beta}$ es el operador de permutación el cual intercambia todas las funciones de spin α y β .

Teniendo en cuenta la relación de simetría entre los coeficientes de Sanibel [49, 77].

$$C_p(m, S) = (-1)^{m+S} C_{m-p}(m, S) \quad (23)$$

empleando esta expresión y la (22), la expresión (21) puede ser escrita después de reagrupar,

$$O^S D_{oo} = \sum_p^m C_p(m, S) \left[\frac{1 + (-1)^{m+S} P_{\alpha\beta}}{2} \right] D_p \quad (24)$$

Podemos observar que el factor entre corchetes puede ser considerado como un operador de proyección

$$\hat{A}(S) = \left[\frac{1 + (-1)^{m+S} P_{\alpha\beta}}{2} \right] \quad (25)$$

el cual sólo depende de la paridad del número S. Como puede ser fácilmente comprobado, dicho operador es hermitico e idempotente,

$$\hat{A}(S)^2 = \hat{A}(S) \quad \hat{A}(S_{par}) \hat{A}(S_{impar}) = 0 \quad (26)$$

Ahora veremos que este operador proyecta sobre el espacio de spin, puesto que $\hat{A}(S)$ y $C_p(m, S)$ conmutan, la expresión (24) puede ser escrita:

$$O^S D_{oo} = \hat{A}(S) \sum_p^m C_p(m, S) D_p = \hat{A}(S) O^S D_{oo} \quad (27)$$

Por otro lado, si S y S' son números cuánticos de diferentes paridades, después de multiplicar la ecuación (27) por $\hat{A}(S')$ y de acuerdo a (26) tenemos

$$\hat{A}(S') O^S D_{00} = \hat{A}(S') \hat{A}(S) O^S D_{00} = 0 \quad (28)$$

De éstas dos últimas ecuaciones, podemos concluir que $O^S D_{00}$ es un subespacio de $\hat{A}(S) D_{00}$, ortogonal a $\hat{A}(S') D_{00}$. Por tanto, y puesto que $\hat{A}(S)$ depende solamente de la paridad del número S , $\hat{A}(S)$ es necesariamente un operador de semiproyección el cual selecciona el espacio con números S pares o impares.

De la forma del operador de semiproyección (25), podemos deducir fácilmente que la acción del operador $\hat{A}(0)$ sobre un determinante de Slater UHF, donde $n_\alpha = n_\beta$ (capa completa), produce sólo dos determinantes:

$$\Psi^{\text{HPHF}} = \hat{A}(0) D_{00} = \frac{1}{2} [D_{00} + (-1)^m D_{mn}] \quad (29)$$

Esta función es la función semiproyectada Hartree-Fock para un estado singlete (29), ésta no contiene estados de spin con S impar. Por otro lado, el número de determinantes es fijo y no depende del número de electrones. La función HPHF es manejable aún cuando se aumente el número de electrones, ésta es la gran ventaja con respecto a la función PHF pues ésta se complica enormemente con el número de electrones (aumenta el n^2 de determinantes).

En forma análoga se puede obtener la función HPHF para el estado triplete

$${}^3\Psi^{\text{HPHF}} = \hat{A}(1)D_{00} = \frac{1}{2} [D_{00} - (-1)^m D_{mm}] \quad (30)$$

la cual no contiene estados de spin con S par.

2) Determinación de la función HPHF. Procedimiento Variacional

Para la determinación de las funciones HPHF, se empleó en este laboratorio el teorema de Brillouin generalizado [68] [78] siguiendo el procedimiento previamente desarrollado [64] para obtener la función PHF.

En este procedimiento, los orbitales HPHF son aproximados por combinaciones lineales de funciones de base

$$\psi_0^P = \sum_r^m a_r^P \chi_r \quad (31)$$

$$\psi_0^{1P} = \sum_r^m b_r^P \chi_r$$

El procedimiento consiste entonces en calcular los coeficientes $\{a, b\}$. Para este fin, se eligen dos conjuntos de orbitales de prueba HPHF, y se deducen los correspondientes a los orbitales virtuales.

Los orbitales de prueba son corregidos en términos del espacio virtual:

$$\psi^P = \psi_0^P + \sum_{t>n}^m c_{pt} \psi_0^t \quad (32)$$

$$\psi'^P = \psi_0'^P + \sum_{t>n}^m d_{pt} \psi_0'^t$$

estos orbitales son introducidos en la función HPHF (29) obteniendo :

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{p,t} c_{pt} \Psi_0^{p,t} + \sum_{p,t} d_{pt} \Psi_0^{\bar{p},\bar{t}} + \dots \quad (33)$$

En esta expresión, los supraíndices significan que el orbital ocupado ψ_0^p ha sido sustituido por un orbital virtual ψ_0^t , etc....

Las correcciones c_{pt} y d_{pt} son determinadas minimizando la correspondiente expresión de la energía.

Las condiciones necesarias para obtener los mínimos de la energía son obtenidas derivando parcialmente la expresión de la energía con respecto a los c_{pt} y d_{pt} :

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial E}{\partial c_{pt}} = & \langle \Psi_0 | (H-E) | \Psi_0^{p,t} \rangle + \sum_{q,v} c_{qv} [\langle \Psi_0^{p,t} | (H-E) | \Psi_0^{q,v} \rangle + \\ & + \langle \Psi_0 | (H-E) | \Psi_0^{p,t,q,v} \rangle] + \sum_{q,v} d_{qv} [\langle \Psi_0^{p,t} | (H-E) | \Psi_0^{\bar{q},\bar{v}} \rangle + \\ & + \langle \Psi_0 | (H-E) | \Psi_0^{p,t,\bar{q},\bar{v}} \rangle] + \text{términos de orden superior} \end{aligned} \quad (34)$$

(índice p recorre el espacio ocupado)

(índice t recorre el espacio virtual)

Unas ecuaciones análogas se obtienen, cuando se deriva parcialmente la expresión de la energía con respecto a los d_{pt} .

Estas ecuaciones no son lineales. Pero si los orbitales ψ_0^p y $\psi_0'^p$ están suficientemente próximos a las soluciones, los términos de segundo y de órdenes más elevados en las correcciones pueden ser despreciados. Por otro lado, la energía E puede ser remplazada por $E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ de la iteración anterior.

En esta forma, las ecuaciones (34) se transforman en un sistema no homogéneo pseudolineal de ecuaciones. La solución de este sistema produce unos orbitales HPHF mejorados que pueden ser empleados para iniciar un procedimiento iterativo.

Cuando se alcanza la autoconsistencia, las correcciones son nulas, quedando las ecuaciones anteriores de la forma :

$$0 = \langle \psi_0 | (H - E) | \psi_0^{pt} \rangle \quad (35)$$

$$0 = \langle \psi_0 | (H - E) | \psi_0^{\bar{p}E} \rangle$$

Estas ecuaciones son precisamente la expresión del teorema de Brillouin generalizado en el caso de la función HPHF [68] .

3) Aplicaciones del modelo HPHF al LiH

Ahora vamos a ver muy brevemente para ilustrar la teoría, los cálculos llevados a cabo en el esquema HPHF para el estado fundamental del LiH. También se han realizado cálculos RHF y PHF con la misma base, para comparar los resultados.

Se han realizado cálculos a la distancia de equilibrio $R = 3.0157$ u.a. [69] , [79] para los modelos RHF, HPHF y PHF. También se han comparado con los resultados obtenidos por otros procedimientos.

Se puede ver que se ha encontrado un valor aceptable para la energía HPHF, muy próximo al valor PHF y mucho mejor al límite Hartree-Fock.

También se presentan los valores obtenidos para el momento dipolar en los 3 modelos. Se encuentra que los modelos HPHF y PHF no mejoran el valor RHF. Asimismo se presentan los orbitales HPHF con los exponentes de Slater empleados. Se puede ver que los dos orbitales HPHF internos resultan ser diferentes, mientras que los externos son bastante parecidos.

En una segunda etapa, se han realizado cálculos a varias distancias internucleares para mismos modelos RHF, HPHF y PHF.

Estos resultados nos muestran que los valores de la energía HPHF son muy próximos a los valores PHF para todas

las distancias internucleares. Como se puede ver en estos trabajos las curvas HPHF y PHF con indistinguibles.

Comparando las curvas RHF y HPHF, se puede ver que son aproximadamente paralelas en la región del equilibrio. Para distancias mayores de 4.00 u.a. las dos curvas divergen. Como era de esperar, la curva RHF tiende hacia la energía de los iones separados, mientras que la curva HPHF nos conduce a la energía de los átomos neutros.

Del valor de la energía HPHF correspondiente a la distancia a la cual la molécula está disociada y a la distancia de equilibrio, se puede evaluar la energía de disociación:

$\Delta E_0 = 0.0665$ u.a., la cual es el 72% del valor experimental.

También es interesante la variación del momento dipolar con la distancia. En los mismos trabajos se ha representado los valores del momento dipolar para los modelos RHF, HPHF y PHF frente a la distancia, de nuevo las curvas HPHF y PHF son indistinguibles. Como se ve las 3 curvas son aproximadamente paralelas en la región del equilibrio, creciendo linealmente con la distancia, hasta 4 u.a. Para mayores distancias las curvas HPHF y PHF presentan una caída pronunciada correspondiente a la ruptura del enlace, tendiendo correctamente a cero cuando la distancia aumenta. Por el contrario, la curva RHF es creciente cuando la distancia aumenta.

4) Análisis de la función HPHF

Ahora analizaremos la función HPHF en términos de las configuraciones naturales. Por tanto, primero deduciremos la matriz densidad de primer orden HPHF y los orbitales naturales correspondientes (NO). Veremos que la función HPHF, para estados singletes, será aproximadamente equivalente a dos configuraciones naturales de capas cerradas.

a) Equivalencia configuracional.

Como es bien conocido, la matriz densidad de primer orden viene definida [80], [81] ,

$$\Gamma(1'11) = N \int \Psi^*(1', 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (36)$$

donde la integración se realiza sobre las coordenadas de todas las partículas excepto a las de la partícula 1. Si la integración se completa además sobre las coordenadas de spin tenemos la matriz densidad reducida de primer orden.

$$\rho(1'11) = \int \Gamma(1'11) d\sigma, \quad (37)$$

Introduciendo la función HPHF para el estado singlete, ecuación (29), después de la normalización, en esta última expresión, obtenemos [82] .

$$\rho^{\text{HPHF}}(1'11) = \frac{1}{1+S} \left[\sum_i^m (\varphi_{(1')}^i \varphi_{(1)}^i + \varphi_{(1')}^{i'} \varphi_{(1)}^{i'}) + S \sum_i^m \left(\frac{\varphi_{(1')}^i \varphi_{(1)}^{i'}}{S_i} + \frac{\varphi_{(1')}^{i'} \varphi_{(1)}^i}{S_i} \right) \right] \quad (38)$$

donde $S = \langle D_{00} | D_{nn} \rangle (-1)^n$ y φ^i , φ'^i satisfacen la relación siguiente:

$$\langle \varphi^i | \varphi'^j \rangle = S_i \delta_{ij} \quad (39)$$

donde $S_i = \langle \varphi^i | \varphi'^i \rangle$. Tales orbitales se conocen con el nombre de orbitales correspondientes. La posibilidad de emplear dichos orbitales fue apuntada porque la función HPHF permanece invariante bajo las dos transformaciones unitarias aplicadas a ambos conjuntos de spin orbitales [68].

La matriz densidad (38) tiene una forma quasi diagonal, si no fuera por unas matrices cajas de orden dos, con elementos diagonales equivalentes. Los vectores propios de tal matriz vienen dados por las transformaciones ortogonales

$$\psi_a^i = (\varphi^i + \varphi'^i) (2 + 2S_i)^{-1/2} \quad (40)$$

$$\psi_b^i = (\varphi^i - \varphi'^i) (2 - 2S_i)^{-1/2}$$

introduciendo (40) en la expresión de la matriz densidad reducida de primer orden HPHF (38) se obtiene la expresión:

$$\rho^{\text{HPHF}}(1' | 1) = \sum_i \left[\frac{(1+S_i)(1+S/S_i)}{(1+S)} \psi_a^i(1') \psi_a^i(1) + \frac{(1-S_i)(1-S/S_i)}{(1+S)} \psi_b^i(1') \psi_b^i(1) \right] \quad (41)$$

Las combinaciones (40) son los orbitales naturales (NO) HPHF, y los coeficientes de la expresión (41) son los números de ocupación.

Parece interesante apuntar que los orbitales naturales HPHF tienen exactamente la misma forma que los orbitales naturales UHF ó PHF. Sólo sus números de ocupación son determinados en diferentes formas. En los tres modelos, sin embargo, los números de ocupación son función de los solapamientos S_i .

Ahora vamos a introducir en la función Hartree-Fock semiproyectada HPHF para estados singlete, los orbitales naturales (40). Después de algunas transformaciones, encontramos la función de interacción de configuraciones con las restricciones de los coeficientes [82] :

$$\Psi^{HPHF} = \prod_i a_i^2 \left\{ D_0^0 - \sum_j b_j^2 a_j^{-2} D_0^{j\bar{j}} + \right. \\ \left. + 2 \sum_j b_j a_j^{-1} \sum_{k \neq j} b_k a_k^{-1} \hat{A}(0) [D_0^{jk} - D_0^{\bar{j}k}] - \dots \right. \quad (42)$$

En esta expresión, los coeficientes están dados de acuerdo $a_i = \left(\frac{1 + S_i}{2} \right)^{1/2}$ y $b_i = \left(\frac{1 - S_i}{2} \right)^{1/2}$. $\hat{A}(0)$ es el operador de semiproyección. D_0^0 es el determinante de Slater correspondiente a la configuración fundamental con los orbitales naturales ψ_a^i . D_0^j y $D_0^{\bar{j}}$ son los determinantes correspondientes a las configuraciones excitadas, donde un

spinorbital ψ_a^i o $\bar{\psi}_a^i$ ha sido reemplazado por ψ_b^j o $\bar{\psi}_b^j$ respectivamente, etc...

De la ecuación (42) se deduce que la función HPHF para estados singlete, no tiene ninguna contribución de las configuraciones excitadas, con un número impar de excitaciones.

De acuerdo a la ecuación (42) los coeficientes de la función HPHF dependen del desdoblamiento entre los pares de orbitales. Puesto que sólo un par de orbitales aparece desdoblado en los cálculos HPHF [68-69], [83-84] entonces sólo uno de los coeficientes que dependen de un b puede ser importante en la ecuación (42). Por tanto, la función de onda HPHF es equivalente a sólo dos configuraciones: la fundamental y una configuración excitada donde la excitación tiene lugar entre los mismos niveles, es decir, una configuración de capa cerrada.

Si hay varias capas desdobladas (abiertas), los coeficientes de configuraciones excitadas de orden superior serían importantes. En este caso, alguna contaminación de estados excitados de orden superior puede esperarse en la función HPHF debido a la forma de la expresión (42). Pero estos estados no son energéticamente favorables. La función HPHF para el estado singlete fundamental tendrá habitualmente un par de orbitales desdoblados (una capa abierta) y por tanto la función será equivalente a dos configuraciones de capas cerradas entre orbitales naturales.

b) Pureza de spin de la función HPHF.

La función HPHF para un estado singlete no es una función pura de spin. Sin embargo, siempre que la función HPHF presente aproximadamente una sola capa desdoblada, entonces ésta no contendrá contribuciones apreciables de configuraciones con capas abiertas, es decir, impurezas de spin. Por tanto, la función HPHF será prácticamente un estado singlete.

Parece interesante, sin embargo, calcular la pureza de spin de la función HPHF. Para este propósito, se puede determinar el valor medio del operador \hat{S}^2 para la función HPHF, obteniendo [82] :

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = n - \frac{1}{1+S} \sum_i^n [s_i^2 + S/s_i^2] \quad (43)$$

donde la pureza de spin de la función HPHF depende del desdoblamiento de las capas.

Existen también cálculos [82] que ilustran las distribuciones electrónicas, orbitales naturales, así como la equivalencia configuracional y la pureza de spin en el caso del estado fundamental del LiH a varias distancias internucleares.

c) Estabilidad de la función HPHF.

Otra dificultad surge en la determinación de la función HPHF, debido a que se encuentran varias soluciones en el procedimiento variacional. Estas soluciones adicionales eran siempre funciones de dos configuraciones, en las cua-

les la configuración excitada era menos conveniente para descender la energía total.

Las soluciones pueden ser consideradas, sin embargo, desde otro punto de vista, por ejemplo, la naturaleza de las configuraciones excitadas.

En la determinación de los spinorbitales HPHF hemos hecho la variación primera de la energía HPHF igual a 0, $\delta E = 0$. Como es bien conocido, esta condición es necesaria pero no suficiente para asegurar que estamos realmente en un mínimo de energía. La condición que nos garantiza que estemos en un mínimo es la variación segunda [85] , [86] .

Esta puede ser escrita de la siguiente forma

$$\delta^2 E = 2 \langle \delta \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle + \langle \delta^2 \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta^2 \Psi \rangle \quad (44)$$

Cuando los orbitales son desarrollados en términos de las funciones de base, la primera variación de la función de onda puede escribirse como una combinación de monoexcitaciones

$$\delta \Psi = \sum_{p,t} \delta c_{pt} \Psi^{pt} \quad (45)$$

donde los δc_{pt} son tan pequeños como sea posible. En forma análoga, la variación segunda puede escribirse como una

combinación lineal de configuraciones biexcitadas :

$$\delta^2 \Psi = \sum_{p,t} \sum_{q,v} \delta c_{pt} \delta c_{qv} \Psi^{pt,qv} \quad (46)$$

Introduciendo ahora estas dos combinaciones, en la ecuación (44), se encuentra para la variación segunda de la energía:

$$\begin{aligned} \delta^2 E = \sum_{p,t} \sum_{q,v} [& 2 \delta c_{pt}^* \delta c_{qv} \langle \Psi^{pt} | (H-E) | \Psi^{qv} \rangle + \\ & + \delta c_{pt}^* \delta c_{qv}^* \langle \Psi^{pt,qv} | H | \Psi \rangle + \\ & + \delta c_{pt} \delta c_{qv} \langle \Psi | H | \Psi^{pt,qv} \rangle] \quad (47) \end{aligned}$$

Esta expresión es una forma cuadrática en los coeficientes complejos c_{pt} y su matriz hermitica puede ser escrita en la forma

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \quad (48)$$

donde A y B son submatrices que dependen del tipo de orbitales implicados en la excitación. Si la matriz (48) es definida positiva la función de onda HPHF corresponderá a un mínimo.

La expresión (48) se obtuvo suponiendo que A y B po

dian ser matrices complejas. Sin embargo los orbitales se desarrollan generalmente en términos de coeficientes reales. Así las matrices A y B serían matrices reales. En consecuencia, la matriz (48) puede escribirse después de una diagonalización parcial:

$$\begin{pmatrix} A+B & 0 \\ 0 & A-B \end{pmatrix} \quad (49)$$

donde las submatrices (A+B) y (A-B) corresponden a las variaciones en el espacio real e imaginario respectivamente.

Cuando la matriz (49) tiene algún valor propio negativo, la forma cuadrática no es definida positiva y por tanto la función de onda no es un mínimo sino un punto de silla (o un máximo).

Existen cálculos para verificar la estabilidad de las distintas soluciones HPHF, en el caso del estado fundamental del LiH [85-86]. Se ha encontrado, en ambos casos que todos los valores propios eran positivos, para toda distancia internuclear considerada. En los artículos [85 - 86], se puede ver los valores propios más bajos como función de la separación internuclear, para las dos soluciones más bajas HPHF.

Se ha avanzado que dichas soluciones son estables, al menos con respecto a las variaciones en el espacio real.

Actualmente se está estudiando en el laboratorio la diagonalización de la matriz (A-B) para determinar si exis

te una solución más baja compleja, que podía permitir la rotura de más de un enlace.

CAPITULO VI

C A P I T U L O V I

GENERALIZACION DEL MODELO HARTREE-FOCK SEMIPROYECTADO (HPHF)

A SISTEMAS DE MAS DE 4 ELECTRONES

Como hemos visto en el capítulo anterior, las ecuaciones HPHF se han deducido basándose en el teorema de Brillouin generalizado [68,69] . La velocidad de convergencia del método es rápida, por el contrario el tiempo de cálculo en cada iteración es grande debido a que es necesario calcular los elementos de matriz entre funciones de onda totales. Por otra parte, se ha comprobado que llega a ser prohibitivo cuando el número de electrones y la dimensión de la base aumenta. Es la razón por la cual presentamos aquí un nuevo método, que se reduce al cálculo de integrales entre orbitales monoeléctronicos, con la consiguiente reducción del tiempo de cálculo. Este nuevo método abre la posibilidad de aplicar el modelo HPHF a sistemas moleculares con número mayor de electrones sin el empleo de excesivo tiempo de cálculo.

A. APLICACION DEL METODO VARIACIONAL

1) Expresión de la variación primera de la energía HPHF

A continuación vamos a deducir unas ecuaciones autoconsistentes para el método HPHF análogas a las de Hartree-Fock. Con este fin, vamos a determinar primero la variación primera de la funcional energía correspondiente.

Como sabemos, el valor medio de la funcional energía se escribe como:

$$E \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (1)$$

Aplicando el operador variación primera a ambos miembros de la ecuación, [36] :

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + \langle \delta \Psi | \Psi \rangle E + \langle \Psi | \delta \Psi \rangle E = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle \quad (2)$$

En la autoconsistencia, se cumple $\delta E = 0$, resultando:

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle E + \langle \Psi | \delta \Psi \rangle E = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle$$

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle E + \langle \delta \Psi | \Psi \rangle^* E = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle^*$$

Identificando los términos y sus complejos conjugados, se obtiene:

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle E = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3)$$

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle^* E = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle^*$$

Ahora calculemos los productos escalares de la expresión (3), empleando la definición de la función HPHF (29) y las propiedades del operador de semiproyección (idempotencia y unitariedad) (26), dadas en el capítulo anterior:

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle = \langle \delta \hat{A}(0) D_{00} | \hat{A}(0) D_{00} \rangle = \langle \delta D_{00} | \hat{A}(0) D_{00} \rangle$$

Lo que volveremos a escribir de la manera siguiente, teniendo en cuenta la definición del semiproyector (25) del capítulo anterior:

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{2} [\langle \delta D_{00} | D_{00} \rangle + (-1)^m \langle \delta D_{00} | D_{mn} \rangle] \quad (4)$$

En las deducciones anteriores hemos tenido en cuenta que el operador variación δ y el operador de semiproyección $\hat{A}(0)$ conmutan debido a que operan sobre diferentes variables, $\hat{A}(0)$ sobre las variables de spin y δ sobre las variables espaciales.

Operando de forma análoga, para el producto escalar $\langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle$ se encuentra:

$$\langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \delta \hat{A}(0) D_{00} | H | \hat{A}(0) D_{00} \rangle = \langle \delta D_{00} | H | \hat{A}(0) D_{00} \rangle$$

$$\langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle = \frac{1}{2} [\langle \delta D_{00} | H | D_{00} \rangle + (-1)^m \langle \delta D_{00} | H | D_{mn} \rangle] \quad (5)$$

Asimismo, empleando las propiedades del operador semiproyección, resulta que el valor medio de la funcional energía media (1) puede escribirse como

$$E = \frac{\langle D_{00} | H | D_{00} \rangle + (-1)^m \langle D_{00} | H | D_{mn} \rangle}{\langle D_{00} | D_{00} \rangle + (-1)^m \langle D_{00} | D_{mn} \rangle} \quad (6)$$

Esta expresión puede escribirse en forma abreviada de finiendo las siguientes magnitudes:

$$E_{00} = \langle D_{00} | H | D_{00} \rangle \quad S_{00} = \langle D_{00} | D_{00} \rangle \quad (7)$$

$$E_{0m} = \langle D_{00} | H | D_{mm} \rangle \quad S_{0m} = \langle D_{00} | D_{mm} \rangle$$

con lo que la expresión (6) queda de la siguiente forma:

$$E = \frac{E_{00} + (-1)^m E_{0m}}{S_{00} + (-1)^m S_{0m}} \quad (8)$$

Como vimos en el capítulo anterior, la función de onda HPHF permanece invariable si empleamos orbitales "correspondientes" (39) del cap. V, ya que éstos simplifican enormemente las expresiones dejando a la expresión (10) en la siguiente forma:

$$E = \frac{E_{00} + (-1)^m E_{0m}}{1 + (-1)^m S} \quad (9)$$

donde

$$S = (-1)^m \prod_i^m \langle \varphi_i | \varphi_i' \rangle^2 = (-1)^m \prod_i^m S_i^2 \quad (10)$$

sustituyendo las expresiones (4), (5) y (9) en la (3) resulta:

$$\begin{aligned} & \left[\langle \delta D_{00} | D_{00} \rangle + (-1)^m \langle \delta D_{00} | D_{mm} \rangle \right] \left[\frac{E_{00} + (-1)^m E_{0m}}{1 + (-1)^m S} \right] = \\ & = \langle \delta D_{00} | H | D_{00} \rangle + (-1)^m \langle \delta D_{00} | H | D_{mm} \rangle \end{aligned}$$

Finalmente operando sobre esta expresión se obtiene la expresión de la variación primera de la energía HPHF:

$$E_{00} \langle \delta D_{00} | D_{00} \rangle + (-1)^m E_{0m} \langle \delta D_{00} | D_{00} \rangle + (-1)^m E_{00} \langle \delta D_{00} | D_{mm} \rangle + E_{0m} \langle \delta D_{00} | D_{mm} \rangle = \langle \delta D_{00} | H | D_{00} \rangle + (-1)^m \langle \delta D_{00} | H | D_{mm} \rangle \quad (11)$$

2) Ecuaciones autoconsistentes del Modelo HPHF

Ahora tenemos que evaluar cada uno de los productos escalares que aparecen en la expresión de la variación primera de la energía (11), con objeto de simplificar el formalismo que vamos a utilizar a continuación, vamos a establecer el siguiente convenio:

1º- Cuando los índices (i, j y k) son impares, los spinorbitales son de spin-alfa, en cambio cuando son pares, son de spin beta;

2º- Cuando no aparece un tilde, los orbitales sin tilde tienen índices impares, y los orbitales con tilde tienen índices pares;

3º- Cuando aparece un tilde (siempre sobre el ket) es la regla contraria a la que se aplica.

a) Determinación de productos escalares

Teniendo en cuenta este convenio, vamos a calcular los productos escalares que aparecen en la expresión (11). Para ello vamos a recurrir a las Reglas de Slater entre orbitales

"correspondientes".

Para los productos escalares más sencillos, en los cuales no interviene el operador hamiltoniano, se encuentra:

$$\langle \delta D_{00} | D_{00} \rangle = \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle \quad (12)$$

$$\langle \delta D_{0c} | D_{mm} \rangle = S' (-1)^m \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle}{S_i}$$

donde

$$S' = (-1)^m S = \prod_i S_i^2 \quad (13)$$

Para el cálculo de los productos escalares afectados por el operador hamiltoniano, vamos a dividir dicho operador en sus componentes monoeléctronica y bielectrónica:

$$H = \sum_j H_j^0 + \sum_{i>j} r_{ij}^{-1} \quad (14)$$

Con lo que tenemos para dichos productos escalares:

$$\langle \delta D_{00} | H | D_{00} \rangle = \langle \delta D_{00} | \sum_j H_j^0 | D_{00} \rangle + \langle \delta D_{00} | \sum_{i>j} r_{ij}^{-1} | D_{00} \rangle \quad (15)$$

$$\langle \delta D_{00} | H | D_{mm} \rangle = \langle \delta D_{00} | \sum_j H_j^0 | D_{mm} \rangle + \langle \delta D_{00} | \sum_{i>j} r_{ij}^{-1} | D_{mm} \rangle \quad (16)$$

Aplicando las Reglas de Slater para el cálculo de un elemento de matriz entre determinantes, se encuentra para el término monoeléctronico de (15), [36] :

$$\langle \delta D_{00} | \sum_i H_i^0 | D_{00} \rangle = \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle \sum_j \epsilon_{ij}^0 + \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | H_i^0 | \varphi_i^i \rangle - \sum_i \sum_j \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_j^j \rangle \epsilon_{ji}^0 \quad (17)$$

donde

$$\epsilon_{ij}^0 = \langle \varphi_i^i | H_i^0 | \varphi_j^j \rangle \quad (18)$$

Asimismo se encuentra para la parte bielectrónica de (15)

[36] :

$$\langle \delta D_{00} | \sum_{i,j} r_{ij}^{-1} | D_{00} \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle \sum_j g_{jj} - \sum_i \sum_j \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_j^j \rangle g_{ji} + \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | G_i | \varphi_i^i \rangle \quad (19)$$

donde

$$g_{ji} = \sum_k [\langle \varphi_j^j \varphi_k^k | r_{jk}^{-1} | \varphi_j^i \varphi_k^k \rangle - \langle \varphi_j^j \varphi_k^k | r_{jk}^{-1} | \varphi_k^i \varphi_j^k \rangle] \quad (20)$$

y donde el operador G_i es el operador de repulsión electrónica ($J_i - K_i$) dentro del modelo Hartree-Fock no-restringido, UHF, [36] :

$$G_i | \varphi_i^i \rangle = \sum_k [\langle \varphi_k^k | r_{ik}^{-1} | \varphi_k^k \rangle | \varphi_i^i \rangle - \langle \varphi_k^k | r_{ik}^{-1} | \varphi_k^i \rangle | \varphi_i^k \rangle] \quad (21)$$

Como puede verse, el producto escalar (15) sería la variación primera de la expresión de la energía dentro del esquema UHF, sin condicionamientos sobre los orbitales, ya que corresponde a la variación de un elemento de matriz en

tre dos determinantes iguales [36] .

Teniendo en cuenta (14), dicho producto escalar se escribe como la suma de las expresiones (17) y (19):

$$\begin{aligned} \langle \delta D_{00} | H | D_{00} \rangle &= \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle \sum_j \varepsilon_{jj}^0 + \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | F_i | \varphi_i^i \rangle - \\ &- \sum_i \sum_j \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle \varepsilon_{ji} + \frac{1}{2} \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle \sum_j g_{jj} \end{aligned} \quad (22)$$

donde hemos definido las siguientes magnitudes

$$\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ji}^0 + g_{ji} \quad (23)$$

$$F_i = H_i^0 + G_i$$

las cuales corresponden respectivamente a los parámetros de Lagrange y a los operadores de Fock del modelo Hartree-Fock no restringido (UHF).

El producto escalar (16), en cambio, corresponde a la variación primera del elemento de matriz cruzado entre dos determinantes diferentes.

Aplicando las Reglas de Slater, se encuentra para el término monoeléctrico de (16):

$$\begin{aligned} \langle \delta D_{00} | \sum_j H_j^0 | D_{mn} \rangle &= S \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle}{S_i} \sum_j \frac{\varepsilon_{jj}^0}{S_j} + S \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | H_i^0 | \varphi_i^i \rangle}{S_i} - \\ &- S \sum_i \sum_j \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle}{S_i S_j} \varepsilon_{ji}^0 \end{aligned} \quad (24)$$

donde

$$\varepsilon_{ji}^0 = \langle \varphi_i^j | H_i^0 | \varphi_i^i \rangle \quad (25)$$

Asimismo se encuentra para la parte bielectrónica de (16):

$$\begin{aligned} \langle \delta D_{00} | \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} | D_{mn} \rangle &= \frac{1}{2} S \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle}{S_i} \sum_j \frac{g'_{jj}}{S_j} - \\ &- S \sum_i \sum_j \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle}{S_i S_j} g'_{ji} + S \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | G'_i | \varphi_i^i \rangle}{S_i} \end{aligned} \quad (26)$$

donde las magnitudes g'_{ji} se definen análogamente a las g_{ji}

$$g'_{ji} = \sum_k \left[\frac{\langle \varphi_j^j \varphi_k^k | r_{jk}^{-1} | \varphi_j^i \varphi_k^k \rangle - \langle \varphi_j^j \varphi_k^k | r_{jk}^{-1} | \varphi_j^k \varphi_k^i \rangle}{S_k} \right] \quad (27)$$

y el operador G'_i se define análogamente a G_i

$$G'_i | \varphi_i^i \rangle = \sum_k \left[\frac{\langle \varphi_k^k | r_{ik}^{-1} | \varphi_k^k \rangle | \varphi_i^i \rangle - \langle \varphi_k^k | r_{ik}^{-1} | \varphi_k^i \rangle | \varphi_i^k \rangle}{S_k} \right] \quad (28)$$

Teniendo en cuenta las expresiones (22) y (24), la expresión (16) toma la forma:

$$\begin{aligned} \langle \delta D_{00} | H | D_{mn} \rangle &= S \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle}{S_i} \sum_j \frac{\varepsilon'_{jj}}{S_j} + S \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | F'_i | \varphi_i^i \rangle}{S_i} - \\ &- S \sum_i \sum_j \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle}{S_i S_j} \varepsilon'_{ji} + \frac{1}{2} S \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^i \rangle}{S_i} \sum_j \frac{g'_{jj}}{S_j} \end{aligned} \quad (29)$$

donde se han definido las siguientes magnitudes

$$\varepsilon'_{ji} = \varepsilon'_{ji} + g'_{ji} \quad (30)$$

$$F'_i = H'_i + G_i$$

Para las distintas componentes de la expresión de la energía que aparecen en (11), se encuentra empleando el mismo convenio, así como las definiciones (7), (18) y (20):

$$E_{00} = \langle D_{00} | H | D_{00} \rangle = \sum_i \epsilon_{ii}^0 + \frac{1}{2} \sum_i g_{ii} \quad (31)$$

Así como las definiciones (25) y (27):

$$E_{0n} = \langle D_{00} | H | D_{nn} \rangle = S \left[\sum_i \frac{\epsilon_{ii}^{10}}{S_i} + \frac{1}{2} \sum_i \frac{g_{ii}^1}{S_i} \right] \quad (32)$$

- b) La variación primera de la energía expresada en función de las variaciones primeras en los orbitales.

Una vez que hemos calculado los productos escalares que se presentan en la ecuación (11), vamos a comparar los términos equivalentes con vista a simplificar la expresión global.

Empezando por los términos correspondientes a una función UHF, tenemos:

$$E_{00} \langle \delta D_{00} | D_{00} \rangle + \dots = \langle \delta D_{00} | H | D_{00} \rangle + \dots$$

Sustituyendo ahora los productos escalares de esta ecuación, así como E_{00} , por sus correspondientes expresiones (12), (31) y (22) se encuentra fácilmente [36] :

$$\sum_i \sum_j \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle \epsilon_{ji} + \dots = \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | F_i | \varphi_i^i \rangle + \dots \quad (33)$$

Asimismo para los términos correspondientes a los productos escalares cruzados, se tiene:

$$E_{om} \langle \delta D_{oo} | D_{mn} \rangle + \dots = S \langle \delta D_{oo} | H | D_{mn} \rangle + \dots$$

Sustituyendo a continuación dichos productos cruzados, así como E_{on} , por (12), (32) y (29) se encuentra después de algunas simplificaciones:

$$S^2 \sum_i \sum_j \frac{\langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle}{S_i S_j} \varepsilon_{jc} + \dots = S^2 \sum_i \frac{\langle \delta \varphi_i^i | F_i | \varphi_i^i \rangle}{S_i} + \dots \quad (34)$$

Asimismo para los términos cruzados siguientes:

$$(-1)^m E_{om} \langle \delta D_{oo} | D_{oo} \rangle + \dots = (-1)^m S \langle \delta D_{oo} | H | D_{oo} \rangle + \dots$$

se tiene, reemplazando en esta ecuación los productos escalares, así como E_{on} , por sus expresiones (32), (12) y (22):

$$\begin{aligned} & (-1)^m S \left\{ \left[\sum_i \left(\frac{\varepsilon_{ii}^{io}}{S_i} - \varepsilon_{ii}^{oo} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{g_{ii}'}{S_i} - g_{ii} \right) \right] \sum_j \langle \delta \varphi_j^j | \varphi_j^j \rangle + \right. \\ & \left. + \sum_i \sum_j \langle \delta \varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle \varepsilon_{jc} \right\} + \dots = (-1)^m S \sum_i \langle \delta \varphi_i^i | F_i | \varphi_i^i \rangle + \dots \quad (35) \end{aligned}$$

Finalmente para los términos cruzados restantes:

$$(-1)^m E_{oo} \langle \delta D_{oo} | D_{mn} \rangle + \dots = (-1)^m \langle \delta D_{oo} | H | D_{mn} \rangle + \dots$$

se tiene, sustituyendo en esta expresión los productos escalares, así como E_{oo} , por sus expresiones (31), (12) y (29):

$$(-1)^m S \left\{ \left[\sum_i \left(\varepsilon_{ii}^0 - \frac{\varepsilon_{ii}^{10}}{S_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \left(q_{ii} - \frac{g_{ii}'}{S_i} \right) \right] \sum_j \frac{\langle \delta\varphi_j^j | \varphi_j^j \rangle}{S_j} + \right. \\ \left. + \sum_i \sum_j \frac{\langle \delta\varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle}{S_i S_j} \varepsilon_{ji}' \right\} + \dots = (-1)^m S \sum_i \frac{\langle \delta\varphi_i^i | F_i' | \varphi_i^i \rangle}{S_i} + \dots \quad (36)$$

Agrupando estas cuatro ecuaciones parciales (33-36), se encuentra después de algunas transformaciones la expresión siguiente para la variación primera de la energía en función de las variaciones primeras en los orbitales:

$$\sum_i \sum_j \langle \delta\varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle \varepsilon_{ji}' + \frac{E'_{0m} - S'E_{00}}{1+S'} \sum_j \langle \delta\varphi_j^j | \varphi_j^j \rangle + \frac{S'E_{00} - E'_{0m}}{1+S'} \sum_j \frac{\langle \delta\varphi_j^j | \varphi_j^j \rangle}{S_j} + \\ + S' \sum_i \sum_j \frac{\langle \delta\varphi_i^i | \varphi_i^j \rangle}{S_i S_j} \varepsilon_{ji}' = \sum_i \langle \delta\varphi_i^i | F_i' | \varphi_i^i \rangle + S' \sum_i \frac{\langle \delta\varphi_i^i | F_i' | \varphi_i^i \rangle}{S_i} \quad (37)$$

donde se ha definido análogamente a la (13)

$$E'_{0m} \equiv S' \left[\sum_i \frac{\varepsilon_{ii}^{10}}{S_i} + \frac{1}{2} \sum_i \frac{g_{ii}'}{S_i} \right] = (-1)^m E_{0m}$$

c) Deducción de las ecuaciones autoconsistentes

Sacando ahora factor común el "bra" $\langle \delta\varphi_i^i |$ en la ecuación (37), dicha ecuación se transforma en la siguiente expresión:

$$\sum_i \langle \delta\varphi_i^i | \left\{ \sum_j \varepsilon_{ji}' | \varphi_i^j \rangle + \frac{E'_{0m} - S'E_{00}}{1+S'} \left(| \varphi_i^i \rangle - \frac{| \varphi_i^i \rangle}{S_i} \right) + \right. \\ \left. + \frac{S'}{S_i} \sum_j \frac{\varepsilon_{ji}'}{S_j} | \varphi_i^j \rangle - F_i | \varphi_i^i \rangle - \frac{S'}{S_i} F_i' | \varphi_i^i \rangle \right\} = 0$$

Ahora bien, si las variaciones de los spinorbi-
tales son arbitrarias e independientes, se puede poner:

$$\sum_j \varepsilon_{ji} |\varphi_i^j\rangle + \frac{E'_{0m} - S'E_{00}}{1+S'} \left(|\varphi_i^i\rangle - \frac{|\varphi_i'^i\rangle}{S_i} \right) + \frac{S'}{S_i} \sum_j \frac{\varepsilon_{ji}'}{S_j} |\varphi_i'^j\rangle -$$

$$- F_i |\varphi_i^i\rangle - \frac{S'}{S_i} F_i' |\varphi_i'^i\rangle = 0 \quad (38)$$

obteniendo tantas ecuaciones como valores de i .

Recordando la definición de ε_{ji} (23) y de ε_{ji}' (30), se puede comprobar que dichas magnitudes son nulas, en virtud del convenio, cuando los índices i y j son de distinta paridad, ya que son integrales entre spinorbitales de spin opuesto. Por tanto, los sumatorios en (38) deben restringirse a los valores de j con la misma paridad que i .

Deshaciendo ahora el convenio encontramos dos conjuntos de ecuaciones, uno asociado a los spinorbitales alfa y el otro a los spinorbitales beta:

$$\sum_l^m \varepsilon_{lk} |\varphi_l\rangle + \frac{E'_{0m} - S'E_{00}}{1+S'} \left(|\varphi_k\rangle - \frac{|\varphi_k'\rangle}{S_k} \right) + \frac{S'}{S_k} \sum_l^m \frac{\varepsilon_{lk}'}{S_l} |\varphi_l'\rangle -$$

$$- F_\alpha |\varphi_k\rangle - \frac{S'}{S_k} F_\alpha' |\varphi_k'\rangle = 0 \quad (39)$$

y

$$\sum_l^m \bar{\varepsilon}_{lk} |\bar{\varphi}_l\rangle + \frac{E'_{0m} - S'E_{00}}{1+S'} \left(|\bar{\varphi}_k\rangle - \frac{|\bar{\varphi}_k'\rangle}{S_k} \right) + \frac{S'}{S_k} \sum_l^m \frac{\bar{\varepsilon}_{lk}'}{S_l} |\bar{\varphi}_l'\rangle -$$

$$- F_\beta |\bar{\varphi}_k\rangle - \frac{S'}{S_k} F_\beta' |\bar{\varphi}_k'\rangle = 0 \quad (40)$$

donde se han definido las siguientes magnitudes

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\ell k} &= \langle \varphi_{\ell} | F_{\alpha} | \varphi_k \rangle & \bar{\varepsilon}_{\ell k} &= \langle \bar{\varphi}'_{\ell} | F_{\beta} | \bar{\varphi}'_k \rangle \\ \varepsilon'_{\ell k} &= \langle \varphi_{\ell} | F'_{\alpha} | \varphi'_k \rangle & \bar{\varepsilon}'_{\ell k} &= \langle \bar{\varphi}'_{\ell} | F'_{\beta} | \bar{\varphi}'_k \rangle \end{aligned} \quad (41)$$

y los operadores

$$\begin{aligned} F_{\alpha} &= H_i^0 + \sum_m^n \left[\langle \varphi_j^m | r_{ij}^{-1} | \varphi_j^m \rangle + \langle \varphi_j'^m | r_{ij}^{-1} | \varphi_j'^m \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle \varphi_j^m | r_{ij}^{-1} | \varphi_i^m \rangle \right] \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} F'_{\alpha} &= H_i^0 + \sum_m^n \left[\langle \varphi_j^m | r_{ij}^{-1} | \varphi_j^m \rangle + \langle \bar{\varphi}_j'^m | r_{ij}^{-1} | \bar{\varphi}_j'^m \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle \varphi_j^m | r_{ij}^{-1} | \varphi_i'^m \rangle \right] \end{aligned} \quad (43)$$

las expresiones para los operadores F_{β} y F'_{β} se obtienen intercambiando los spinorbitales α por los β .

B. EL OPERADOR AUTOCONSISTENTE SEMI-PROYECTADO.

En este apartado, vamos a transformar las ecuaciones autoconsistentes del modelo Hartree-Fock semi-proyectadas (39) y (40) en unas ecuaciones de pseudovalores propios. A continuación, vamos a pasar estas ecuaciones en un formalismo de representación, análogamente al procedimiento de Roothaan en el caso de la función Hartree-Fock.

1) Las ecuaciones de pseudovalores HPHF.

a) Transformaciones previas.

Las ecuaciones (39) y (40) contienen dos operadores F y F' . Asimismo están asociadas a dos clases de vectores $|\varphi_k\rangle$ y $|\varphi'_k\rangle$. Para transformar estas ecuaciones en unas ecuaciones de pseudovalores propios, conviene transformar uno de los operadores, así como eliminar una clase de vectores. Ambas cosas se harán simultáneamente. A continuación nos limitaremos a las ecuaciones (39) asociadas a los spin-orbitales alfa. En efecto, el tratamiento que vamos a seguir es general y puede aplicarse indiferentemente a las ecuaciones (39) y (40).

Para ello, vamos a emplear la definición de $\Sigma'_{\ell k}$ dada en (41):

$$\Sigma'_{\ell k} |\varphi'_\ell\rangle = |\varphi'_\ell\rangle \langle \varphi_\ell | F'_\alpha | \varphi'_k \rangle = P_\ell^m F'_\alpha |\varphi'_k\rangle \quad (44)$$

donde se define el "pseudoprojector" $P_\ell^m = |\varphi'_\ell\rangle \langle \varphi_\ell |$.

Asimismo, vamos a transformar el operador F'_α que actúa sobre los vectores $|\varphi'_k\rangle$ en un nuevo operador que actúa sobre los vectores $|\varphi_k\rangle$

$$F'_\alpha |\varphi'_k\rangle = \frac{S_k}{S_k} F'_\alpha |\varphi'_k\rangle = \frac{1}{S_k} F'_\alpha |\varphi'_k\rangle \langle \varphi'_k | \varphi_k \rangle = \frac{1}{S_k} F'_\alpha P'_k |\varphi_k\rangle \quad (45)$$

donde se define el proyector $P'_k = |\varphi'_k\rangle \langle \varphi'_k |$.

Finalmente, indiquemos que los vectores $|\varphi'_k\rangle$ pueden

transformarse en $|\varphi_k\rangle$ mediante la siguiente operación:

$$\frac{|\varphi'_k\rangle}{S_k} = \frac{S_k}{S_k^2} |\varphi'_k\rangle = \frac{1}{S_k^2} |\varphi'_k\rangle \langle \varphi'_k | \varphi_k \rangle = \frac{1}{S_k^2} P'_k |\varphi_k\rangle \quad (46)$$

Substituyendo las expresiones (44), (45) y (46) en (39) se halla después de algunas transformaciones:

$$\sum_e^m \varepsilon_{ek} |\varphi_e\rangle = \left\{ \frac{S'}{S_k^2} \left[(1 - R^{ba}) F'_\alpha P'_k \right] - \left(\frac{E'_{0m} - S' E'_{00}}{1 + S'} \right) \left(1 - \frac{1}{S_k^2} P'_k \right) + F_\alpha \right\} |\varphi_k\rangle \quad (47)$$

donde el operador $R^{ba} = \sum_e^m \frac{P_e^m}{S_e}$ (48)

Las ecuaciones (47) ya tienen forma de ecuaciones de pseudovalores propios, si bien el operador entre llaves no es hermítico.

b) Simetrización del operador HPHF.

El término responsable de la no hermiticidad de dicho operador (47) es el término entre corchetes. Veamos, sin embargo, que el operador hermítico conjugado de dicho término aplicado a $|\varphi_k\rangle$ se anula idénticamente, propiedad que aprovechamos para simetrizar el operador HPHF.

$$\left[(R^{ba} - 1) F'_\alpha P'_k \right]^\dagger |\varphi_k\rangle = \left[P'_k F_\alpha{}^\dagger (R^{ba} - 1)^\dagger \right] |\varphi_k\rangle$$

Teniendo en cuenta la definición R^{ba} (48) se puede escribir

$$(R^{ba} - 1)^\dagger |\varphi_k\rangle = \sum_e^m \frac{|\varphi_e\rangle \langle \varphi'_e|}{S_e} |\varphi_k\rangle - |\varphi_k\rangle$$

Ahora bien recordando que los orbitales son "correspondientes", es decir, $\langle \varphi'_\ell | \varphi_k \rangle = S_\ell \delta_{\ell k}$ se comprueba que :

$$(R^{ba} - 1)^\dagger |\varphi_k\rangle = |\varphi_k\rangle - |\varphi_k\rangle = 0$$

Por tanto, el operador hermítico conjugado del término responsable de la no hermiticidad no actúa sobre $|\varphi_k\rangle$. Consecuentemente podrá introducirse impunemente en el operador, con lo cual la ecuación (47) se escribe:

$$\sum_\ell^n \varepsilon_{\ell k} |\varphi_\ell\rangle = H_k^\alpha |\varphi_k\rangle \quad (49)$$

donde el operador H_k^α se define como:

$$H_k^\alpha = \frac{S'}{S_k^2} \left\{ \left[(1 - R^{ba}) F'_\alpha P'_k + P'_k F'^{\dagger}_\alpha (1 - R^{ab}) \right] \right\} - \left(\frac{E'_{0n} - S'E_{00}}{1 + S'} \right) \left(1 - \frac{P'_k}{S_k^2} \right) + F_\alpha \quad (50)$$

Las ecuaciones (49) son ahora unas ecuaciones de pseudovalores propios y el operador H_k^α es hermítico. Sin embargo, dicho operador depende del orbital sobre el cual actúa. El cálculo de los vectores $|\varphi_k\rangle$ implica la resolución de tantas ecuaciones como vectores, los cuales no serían ortogonales entre sí.

Este problema se presenta también en el caso de la

determinación de los orbitales en las aproximaciones RHF de capas abiertas [87-91] , así como el método desarrollado por Mayer para el modelo Hartree-Fock proyectado [70-72].

Mayer determina los vectores uno por uno dentro del formalismo de representación, lo que supone la diagonalización de tantas matrices como vectores. Nosotros desarrollaremos un procedimiento que permite la determinación simultánea de dichos vectores de spin alfa diagonalizando una sola matriz. La diagonalización de otra matriz proporcionará los vectores de spin beta. Con este fin nos apoyaremos en unos trabajos desarrollados para la determinación de spinorbitales en la aproximación RHF de capas abiertas [92-94] .

c) Construcción de un operador global

La idea fundamental es construir un único operador para la determinación de los spinorbitales alfa, y otro para la parte beta. Este operador cumplirá las siguientes condiciones:

- a) Se descompondrá en una suma de operadores parciales:

$$H^{\alpha} = \sum_i^m G_i^{\alpha} \quad (51)$$

b) La representación de dicho operador en el espacio virtual no será nula:

$$\langle \psi_v | H^{\alpha} | \psi_v \rangle \neq 0 \quad (52)$$

Este requisito se introduce para evitar problemas de convergencia, como veremos.

c) Los operadores parciales G_i^α deben de satisfacer cada uno unas ecuaciones de pseudovalores propios (por lo menos en el espacio ocupado):

$$G_i^\alpha |\varphi_i\rangle = \varepsilon_{ii} |\varphi_i\rangle \quad (53)$$

Volvamos ahora a las ecuaciones (49) y definamos los siguientes proyectores:

$$B_i \equiv P_i + R_\nu$$

donde

$$P_i = |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad \forall |\varphi_i\rangle \in \mathcal{E}_{\text{ocupado}} \quad (54)$$

$$R_\nu = \sum_t |\varphi_t\rangle\langle\varphi_t| \quad \forall |\varphi_t\rangle \in \mathcal{E}_{\text{virtual}}$$

De la definición de B_i se deducen las siguientes propiedades:

$$B_i |\varphi_k\rangle = \delta_{ik} |\varphi_i\rangle \quad \text{si } |\varphi_k\rangle \in \mathcal{E}_0 \quad (55)$$

$$B_i |\varphi_t\rangle = |\varphi_t\rangle \quad \text{si } |\varphi_t\rangle \in \mathcal{E}_\nu$$

Si multiplicamos por B_i por la izquierda las ecuaciones (49) se comprueba que

$$B_i H_i^\alpha |\varphi_i\rangle = \varepsilon_{ii} |\varphi_i\rangle \quad (56)$$

Ahora para preservar la hermiticidad del operador (56) se substituye el "ket" $|\varphi_i\rangle$, del primer miembro, por sus expresiones (55) obteniendo

$$B_i H_i^\alpha B_i |\varphi_i\rangle = \epsilon_{ii} |\varphi_i\rangle \quad (57)$$

con lo cual se satisface la tercera condición expresada por la ecuación (53):

$$G_i^\alpha = B_i H_i^\alpha B_i \quad (58)$$

Vamos a verificar, a continuación, que el operador global, $H^\alpha = \sum_i^m G_i^\alpha$, así definido, cumple la segunda condición (52):

$$\langle \varphi_r | H^\alpha | \varphi_r \rangle = \sum_i^m \langle \varphi_r | B_i H_i^\alpha B_i | \varphi_r \rangle = \sum_i^m \langle \varphi_r | H_i^\alpha | \varphi_r \rangle$$

que es efectivamente diferente de cero.

Ahora para evitar definir el operador H^α en función del espacio virtual se recurre a la relación de cierre, con la que el proyector B_i se escribe:

$$B_i = \left(1 - \sum_{j \neq i}^m P_j \right) \quad (59)$$

En estas condiciones, el operador global se escribe:

$$H^\alpha = \sum_i^m \left(1 - \sum_{j \neq i}^m P_j \right) H_i^\alpha \left(1 - \sum_{j \neq i}^m P_j \right) \quad (60)$$

La forma de este operador ya no depende del orbital sobre el cual está aplicado. En estas circunstancias, las ecuaciones en pseudovalores propios (49) toman la forma sencilla:

$$H^\alpha |\varphi_j\rangle = \epsilon_{jj} |\varphi_j\rangle \quad (61)$$

y los vectores asociados a estas ecuaciones son automáticamente ortogonales.

Cuando se recurre al formalismo de representación, dichos vectores podrán determinarse en dos diagonalizaciones, una para los spinorbitales alfa y otra para los spinorbitales beta.

2) Aplicación del formalismo de representación

Siguiendo a Roothaan, vamos a desarrollar los spinorbitales en una base de funciones conocidas, que con objeto de simplificar las ecuaciones resultantes se toma ortonormal, es decir:

$$|\varphi_j\rangle = \sum_q^m c_{jq} |\chi_q\rangle = \chi C_j \quad (62)$$

donde χ es un vector fila $\chi = (|\chi_1\rangle, \dots, |\chi_m\rangle)$ y C_j un vector columna

$$C_j = \begin{pmatrix} c_{j1} \\ c_{j2} \\ \vdots \\ c_{jm} \end{pmatrix}$$

En estas condiciones, las ecuaciones (61) se transforman en las ecuaciones matriciales siguientes:

$$H^\alpha C = \varepsilon C \quad (63)$$

siendo C la matriz de vectores que diagonaliza la matriz H^α , que tiene la forma:

$$H^\alpha = \sum_i^n (\mathbb{I} - \sum_{j \neq i}^m P_j) H_i^\alpha (\mathbb{I} - \sum_{j \neq i}^m P_j) \quad (64)$$

donde \mathbb{I} es la matriz unidad,

$$P_j = C_j C_j^\dagger \quad (65)$$

es una matriz de dimensión $m \times m$ asociada al proyector P_j y

$$H_i^\alpha = \chi^\dagger H_i^\alpha \chi \quad (66)$$

es la matriz de dimensión $m \times m$ que representa al operador H_i^α (50) en la base empleada, ε son los valores propios de la matriz H^α . Estas magnitudes no tienen el significado preciso de energía de orbital. Si bien, pueden utilizarse para la ordenación de los vectores propios.

Se puede obtener otra matriz para determinar los spin orbitales beta:

$$H^\beta C' = \varepsilon' C' \quad (67)$$

siendo C' la matriz de vectores propios.

La determinación de los spinorbitales HPHF, alfa y beta, se lleva a cabo por diagonalización sucesiva de las matrices H^α y H^β , ya que ambas matrices dependen de los vectores C y C' .

El proceso entero de resolución se lleva a cabo de manera iterativa, análogamente al procedimiento seguido en el modelo UHF.

La condición (52) asegura la existencia de elementos diagonales en las matrices H^α y H^β , correspondientes a vectores del espacio virtual, lo que garantiza la convergencia del proceso.

La mayoría de los procedimientos empleados en la determinación de los spinorbitales en los modelos Hartree-Fock restringidos de capas abiertas no garantizan la existencia de dichos elementos diagonales [87-91]. Este hecho conduce a problemas de convergencia en el formalismo representación [92-94].

Nosotros hemos comprobado esta misma ausencia de convergencia en el caso del modelo Hartree-Fock semi-proyectado cuando no existían elementos diagonales para los vectores del espacio virtual.

3) Expresión de la energía HPHF

Para llevar a buen término un cálculo autoconsistente

es necesario calcular la energía total a cada iteración para comprobar la buena marcha del proceso. A continuación, vamos a deducir la expresión de la energía total HPHF, en el formalismo de representación. Con este fin vamos a deducir las expresiones de las energías parciales, E_{00} y E_{0n} , que vamos a necesitar también para construir los operadores H^α y H^β

Recordando la expresión (31) para E_{00} , después de deshacer el convenio, se encuentra:

$$E_{00} = \sum_i \left[\varepsilon_{ii}^0 + \bar{\varepsilon}_{ii}^0 + \frac{1}{2} (g_{ii} + \bar{g}_{ii}) \right] \quad (68)$$

donde \bar{g}_{ii} , con barra, se refiere a la repulsión de un electrón de spin beta en el campo de todos los demás.

Ahora teniendo en cuenta las definiciones de ε_{ii}^0 y $\bar{\varepsilon}_{ii}^0$ (18), y de g_{ii} (20), y desarrollando los spinorbitales, que intervienen en dichas definiciones, en una base ortogonal, se encuentra:

$$\begin{aligned} E_{00} = & \sum_q^m \sum_p^m R_{pq}^{aa} \left\{ F_{pq}^\alpha - \frac{1}{2} \sum_r^m \sum_s^m [(R_{rs}^{aa} + R_{rs}^{bb}) \langle \chi_p \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_q \chi_s \rangle - \right. \\ & \left. - R_{rs}^{aa} \langle \chi_p \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_s \chi_q \rangle] \right\} + \sum_q^m \sum_p^m R_{pq}^{bb} \left\{ F_{pq}^\beta - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \sum_r^m \sum_s^m [(R_{rs}^{aa} + R_{rs}^{bb}) \langle \chi_p \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_q \chi_s \rangle - R_{rs}^{bb} \langle \chi_p \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_s \chi_q \rangle] \right\} \end{aligned} \quad (69)$$

En esta expresión F_{pq}^α y F_{pq}^β son las matrices de Fock correspondientes a los operadores definidos en (42). Son idénticas a las matrices de Fock que aparecen en el modelo Hartree-Fock no-restringido, UHF, expresiones (46) del capítulo IV.

Asimismo R_{rs}^{aa} y R_{rs}^{bb} son las matrices densidad de primer orden, dentro del formalismo UHF. En el modelo HPHF son submatrices de la matriz densidad total [82] :

$$R_{rs}^{aa} = \sum_m^n C_{mr} C_{sm} \quad (70)$$

$$R_{rs}^{bb} = \sum_m^n C'_{mr} C'_{sm}$$

A continuación recordando la expresión (32) para E_{on} , se halla después de deshacer el convenio:

$$E_{om} = S \sum_i \left[\varepsilon'_{ii} + \bar{\varepsilon}'_{ii} + \frac{1}{2} (g'_{ii} + \bar{g}'_{ii}) \right] \quad (71)$$

donde \bar{g}'_{ii} , con barra, se refiere a la repulsión de un electrón de spin beta.

Teniendo en cuenta las definiciones de ε'_{ii} y $\bar{\varepsilon}'_{ii}$ (25), y de g'_{ii} (27), y desarrollando los spinorbitales en una base ortonormal como se hizo en el caso de E_{oo} , se encuentra:

$$\begin{aligned}
 E'_{om} = S' \left\{ \sum_p^m \sum_q^m R_{pq}^{ab} \left[\langle \chi_p | H^0 | \chi_q \rangle + \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{ab} \left(\langle \chi_p \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_q \chi_s \rangle - \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. - \langle \chi_p \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_s \chi_q \rangle \right) \right] + \sum_p^m \sum_q^m R_{pq}^{ba} \left[\langle \chi_p | H^0 | \chi_q \rangle + \right. \right. \\
 \left. \left. + \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{ba} \langle \chi_p \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_q \chi_s \rangle \right] \right\} \quad (72)
 \end{aligned}$$

En esta última expresión R^{ab} es la matriz transpuesta de R^{ba} que representa el operador (48):

$$R_{pq}^{ab} = \sum_i^n \frac{C_{ip} C'_{qi}}{S_i} \quad (73)$$

$$R_{pq}^{ba} = \sum_i^n \frac{C'_{ip} C_{qi}}{S_i}$$

Dichas matrices son de hecho las submatrices que conjuntamente con las submatrices (70) forman la matriz densidad total HPHF. R^{aa} y R^{bb} corresponden a las submatrices que están sobre la diagonal y R^{ab} y R^{ba} están fuera de la diagonal principal.

CAPITULO VII

C A P I T U L O V I I

PLANTEAMIENTO DE UN CALCULO AUTOCONSISTENTE HARTREE-FOCK
SEMIPROYECTADO.

La resolución de las ecuaciones Hartree-Fock semi-proyectada, en el formalismo representación, ecuaciones (63) y (67) del capítulo anterior, ha sido programada en FORTRAN V para el Ordenador UNIVAC 1108 del Ministerio de Educación y Ciencia.

Dicha resolución supone el cálculo previo de unos elementos de matriz de la forma:

$$H^\alpha = X^T H^\alpha X \quad (1)$$

donde el operador global H^α viene dado por la expresión (60), o en forma matricial por la expresión (64) del Cap. VI.

Dicho operador se descompone a su vez, como puede verse, en una suma de productos de operadores P_i y H_i^α , expresiones (54) y (50) respectivamente, o en su forma matricial, (65) y (66) del cap. VI.

A continuación vamos a examinar la programación del cálculo de los elementos de las matrices correspondientes. Ahora notemos que ambas matrices dependen de los orbitales de la iteración anterior, es decir, dependen en definitiva

de los orbitales de partida. Es el primer problema que vamos a examinar a continuación.

A. CALCULO DE LA MATRIZ GLOBAL

1) Elección de los orbitales de partida

a) Elección de la base.

La base utilizada para representar los orbitales debe ser suficientemente manejable como para poder abordar el problema considerado. Por otra parte, debe ser suficientemente buena como para reproducir muy aproximadamente la energía total del sistema, de forma que podamos comprobar la validez de las ecuaciones autoconsistentes HPHF.

Con estos condicionamientos hemos optado por limitar este estudio a moléculas diatómicas empleando una base construida con orbitales del tipo de los de Slater (STOs), centrados en ambos núcleos de la molécula.

Esta elección se debió también a la existencia de un programa, en la biblioteca de programas del Laboratorio, para el cálculo de integrales moleculares diatómicas entre orbitales de Slater. Dicho programa se conoce con el nombre de DIATOM, y es catalogado con el nº 138 en el Quantum Chemistry Program Exchange.

Como se sabe, los orbitales de Slater tienen la forma general, en coordenadas esféricas:

$$\chi_{n,l,m}^a = \frac{(2a)^{m+\frac{1}{2}}}{(2n!)^{\frac{1}{2}}} r^n e^{-ar} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2)$$

donde a es el exponente de Slater, n , l y m son los números cuánticos e Y_l^m son los armónicos esféricos.

Los conjuntos de base centrados sobre cada átomo fueron, en todos los cálculos, las bases atómicas "doble zeta", dadas por Clementi y Roetti [95]. Se entiende por base "doble zeta", la mejor base, construida con los orbitales STOs por pares de electrones, y exponentes optimizados de forma que reproducen la energía del átomo en el modelo Hartree-Fock restringido. La base empleada en este trabajo, por tanto, no contiene orbitales de polarización.

Finalmente la base así contruida fue ortonormalizada con ayuda del método de Schmidt [79], dado que existía también en el Laboratorio un programa de cálculo a tal efecto. Recordamos que la condición de ortonormalidad había sido introducida en la expresión del orbital, (62) del Cap.VI, para simplificar las expresiones posteriores y en particular la de la matriz H^{α} .

b) Elección de los Coeficientes.

La elección de los coeficientes HPHF, C_i y C'_i , en la iteración cero, ha sido siempre un problema muy delicado [68]. En efecto, la convergencia del proceso iterativo depende esencialmente de dicha elección. Por otra par-

te, el proceso variacional puede proporcionar diferentes soluciones cuya naturaleza depende esencialmente de los orbitales de prueba [85-86] .

Para dicha elección, hemos recurrido a la relación existente entre los orbitales naturales HPHF y los orbitales autoconsistentes HPHF. La expresión (40) del cap. V permite escribir [82] :

$$\psi_i = a_i \psi_a^i + b_i \psi_b^i \quad (3)$$

$$\psi'_i = a_i \psi_a^i - b_i \psi_b^i$$

donde ψ_a^i y ψ_b^i son los orbitales naturales HPHF para la configuración fundamental y una excitada respectivamente.

Las magnitudes a_i y b_i vienen dadas por:

$$a_i = \left(\frac{1+S_i}{2} \right)^{1/2} \quad b_i = \left(\frac{1-S_i}{2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

siendo $S_i = \langle \psi_i | \psi'_i \rangle$

Ahora bien, apoyándonos en la aproximación de los orbitales moleculares alternantes (AMO), hemos identificado en primera aproximación los orbitales naturales HPHF con los orbitales RHF, ocupados y virtuales, obtenidos en un cálculo previo [76] . En estas condiciones, ψ_a^i son aproximadamente los orbitales RHF ocupados, y ψ_b^i los orbitales RHF virtuales.

Por otra parte, hemos tenido en cuenta la equivalencia configuracional de la función HPHF, desarrollada en el capítulo V.

Dicha equivalencia permite avanzar que sólo uno de los coeficientes b_i es claramente diferente de cero. Resulta que existen entonces varias posibilidades para construir los orbitales de partida HPHF.

Se ha comprobado que estas distintas posibilidades conducen a diferentes soluciones de las ecuaciones autoconsistentes HPHF. De la misma forma, se puede prever que la elección de los orbitales virtuales ψ_b^i puede conducir a diferentes soluciones.

En este trabajo, hemos verificado las diferentes posibilidades, encontrando, como veremos, cuando el proceso convergía, tantas soluciones diferentes como b_i , es decir pares de orbitales.

Para fijar el valor de b_i hemos tenido en cuenta la expresión (4). Ahora bien, dado que el recubrimiento, $S_i \approx 0,9$, hemos utilizado para el b_i correspondiente a la capa desdoblada valores del orden de 0,2.

c) Determinación de los orbitales correspondientes

Una vez elegido un conjunto de coeficientes para representar los orbitales HPHF en la base ortonormal, conviene recordar que dicho conjunto tiene que ser "correspondiente", es decir

$$C_c^T C_c' = S \quad (5)$$

siendo S una matriz diagonal (ver expresión (39) cap. V). En efecto, este requerimiento sobre los orbitales ha sido introducido a lo largo de toda la deducción de las ecuaciones autoconsistentes, en el cap. VI, con vista a simplificar el formalismo.

Normalmente, el producto $C^T C'$ no será una matriz diagonal:

$$C^T C' = D \quad (6)$$

Sin embargo, se puede multiplicar C y C' por sendas matrices unitarias de forma que se cumpla (5)

$$A^T C^T C' B = S \quad (7)$$

Por otro lado, si se multiplica por la derecha esta expresión por su adjunta, se obtiene

$$A^T D D^T A = S^2 \quad (8)$$

ya que B es unitaria y por tanto $B B^T = I$. Análogamente se encuentra, multiplicando por la izquierda:

$$B^T D^T D B = S^2 \quad (9)$$

La diagonalización de las matrices $\mathbb{D}\mathbb{D}^\dagger$ y $\mathbb{D}^\dagger\mathbb{D}$ permite el cálculo de las matrices unitarias \mathbb{A} y \mathbb{B} que aplicadas a \mathbb{C} y \mathbb{C}' aseguran la condición de correspondencia (5).

Estas transformaciones dejan invariante a la energía total del sistema [68]. Son aplicadas en cada iteración de forma que los orbitales sean en cada momento correspondientes. Para realizar estas operaciones se aprovechó también un programa de cálculo existente en el Laboratorio, llamado ORBCOR.

En estas condiciones, las matrices \mathbb{P}_i y \mathbb{P}'_i se escriben:

$$\mathbb{P}_i = \mathbb{C}_i \mathbb{C}_i^\top \quad \mathbb{P}'_i = \mathbb{C}'_i \mathbb{C}'_i{}^\top \quad (10)$$

con lo cual está ya planteado el cálculo de la primera parte de la matriz global \mathbb{H}^α .

2) Cálculo de la matriz \mathbb{H}_i^α .

A la vista de la expresión del operador H_i^α (50) cap. VI, el cálculo de la matriz \mathbb{H}_i^α puede dividirse en tres partes. La primera consiste en el cálculo de la componente no simétrica de operador (50), que escribimos en forma matricial:

$$\frac{S'}{S_i^2} \left\{ (\mathbb{I} - \mathbb{R}^{ba}) \mathbb{F}'_i \mathbb{P}'_i \right\} \quad (11)$$

así como el cálculo de su transpuesta. La segunda consiste en el cálculo de la componente diagonal, que escribiremos también en forma matricial:

$$\left(\frac{E'_{om} - S'E_{oo}}{1 + S'} \right) \left(\mathbb{I} - \frac{\mathbb{P}'_i}{S_i^2} \right) \quad (12)$$

Finalmente, la tercera consiste en el cálculo de la matriz de Fock \mathbb{F}_α . Comencemos por esta última.

a) Cálculo de la matriz de Fock \mathbb{F}_α .

El cálculo de la matriz de Fock no ofrece dificultad. El procedimiento seguido fue el mismo al usado habitualmente en el modelo UHF, expresión (46) del cap. IV o (42) del cap. VI. En el lenguaje matricial dicha matriz se escribe:

$$\mathbb{F}_\alpha = \mathbb{H}^0 + \sum_q^n (J_q^\alpha - K_q^\alpha) + \sum_q^n J_q^\beta \quad (11)$$

ya que $n_\alpha = n_\beta = n$

En esta expresión, la matriz \mathbb{H}^0 es la matriz que representa al operador monoeléctrico H_i^0 en la base empleada, ver ecuación (28), cap. IV. En el caso de una molécula diatómica, H_1^0 tiene la forma particular

$$H_i^0 = - \left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{Z_b}{r_{ib}} \right] \quad (12)$$

donde ∇_i^2 es el operador Laplaciano, y (Z_a/r_{ia}) y (Z_b/r_{ib}) los operadores de energía potencial de los núcleos a y b respectivamente.

En estas condiciones un elemento de matriz H_{kl}^0 se es

cribe en términos de integrales de energía cinética y potencial, entre orbitales de base ortonormales:

$$H_{kl}^0 = - \left[\frac{1}{2} \langle \chi_k | \nabla_i^2 | \chi_l \rangle + Z_a \langle \chi_k | \frac{1}{r_{ia}} | \chi_l \rangle + Z_b \langle \chi_k | \frac{1}{r_{ib}} | \chi_l \rangle \right] \quad (13)$$

Asimismo, en la expresión (11), las matrices $\sum_q^m J_q^\alpha$ y $\sum_q^m J_q^\beta$ representan los operadores de repulsión de coulomb del electrón i en el campo de los electrones alfa y beta respectivamente, y las matrices $\sum_q^m K_q^\alpha$ los operadores de canje correspondientes, ver ecuaciones (29) del cap. IV. Ahora teniendo en cuenta las definiciones de las matrices densidad, (70) del cap. VI, un elemento cualquiera de estas matrices se puede escribir como sumas de integrales de repulsión entre funciones de base:

$$\begin{aligned} \sum_q^m (J_q^\alpha)^{kl} &= \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{aa} \langle \chi_k \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_l \chi_s \rangle \\ \sum_q^m (J_q^\beta)^{kl} &= \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{bb} \langle \chi_k \bar{\chi}_r | r_{ij}^{-1} | \chi_l \bar{\chi}_s \rangle \\ \sum_q^m (K_q^\alpha)^{kl} &= \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{aa} \langle \chi_k \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_s \chi_l \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

donde las matrices densidad R^{aa} y R^{bb} pueden calcularse a partir de las matrices P_i y P_i' correspondientes a la iteración anterior dadas por (10):

$$\begin{aligned} R^{aa} &= \sum_i^m P_i = \sum_i^m C_i C_i^\dagger \\ R^{bb} &= \sum_i^m P_i' = \sum_i^m C_i' C_i'^\dagger \end{aligned} \quad (15)$$

en virtud de (70) cap. VI.

b) Cálculo de la componente diagonal.

La evaluación de la componente diagonal (12) requiere sólo la determinación de magnitudes escalares, si se exceptúa al proyector P'_i ya conocido (10). Se trata de los recubrimientos entre las partes espaciales de los spinorbitales de spin opuesto, $S_i = \langle \psi_i | \psi'_i \rangle$ del recubrimiento entre los dos determinantes $S' = (-1)^m \langle D_{oo} | D_{nn} \rangle$, así como las energías parciales E_{oo} y E_{on} .

El cálculo del recubrimiento entre orbitales, se calcula simultáneamente con la transformación de éstos en orbitales correspondientes en cada iteración, de forma que dicha magnitud viene dada por los elementos de la matriz diagonal (5):

$$S_i = C_i^\dagger C'_i = C'_i{}^\dagger C_i \quad (16)$$

La obtención de S' es entonces inmediata (ver definición, expresión (12) del cap. VI):

$$S' = T_i^\dagger S_i^2 \quad (17)$$

El cálculo de la componente E_{oo} de la energía se lleva a cabo exactamente de la misma forma que en el procedimiento UHF habitual, ecuación (69) cap. VI. Dicho cálculo requiere la obtención previa, ya descrita, de las matrices densidad R^{aa} y R^{bb} , las matrices de Fock F_α y F_β así como el cálculo de las integrales de repulsión. Dado que las matrices citadas dependen de los coefi-

cientes C_i y C'_i , el cálculo de E_{00} se repite en cada iteración.

La determinación de E_{0n} , en cambio, es un poco más difícil, ya que exige, además del recubrimiento S y de las integrales de repulsión la evaluación previa de unos nuevos operadores de acoplamiento (73), cap. VI, cuya forma matricial es:

$$\begin{aligned} R^{ab} &= \sum_i^m \frac{C_i C_i^{\dagger}}{S_i} \\ R^{ba} &= \sum_i^m \frac{C'_i C_i^{\dagger}}{S_i} \end{aligned} \quad (18)$$

Como puede verificarse, estas matrices no son simétricas, siendo la segunda la adjunta de la primera.

La evaluación de estos operadores y por tanto la de E_{0n} , se repite también en cada iteración.

c) Cálculo de la componente no-simétrica

El cálculo de la componente no simétrica de la matriz H_i^{α} no ofrece tampoco dificultad, si no fuera por la matriz no simétrica F_{α}' , ya que la determinación de los demás factores S_i, S', P_i' y R^{ba} fue ya estudiada. Dichos factores se evalúan a partir de los coeficientes C_i y C'_i de la iteración anterior.

La expresión del operador correspondiente F_{α}' , dada en (63) cap. VI, permite poner, por analogía con la (11) que

$$F_{\alpha}' = H^0 + \sum_q^m (J_q^{\prime\alpha} - K_q^{\prime\alpha}) + \sum_q^m J_q^{\prime\beta} \quad (19)$$

donde las matrices $\sum_q^m J_q^{\alpha'}$ y $\sum_q^m J_q^{\beta'}$ representan igualmente los operadores de repulsión de Coulomb y la matriz $\sum_q^m K_q^{\alpha'}$ el operador de canje.

Ahora bien, en la construcción de dichos operadores intervienen, a la izquierda orbitales sin tilde, y a la derecha orbitales con tilde, en el caso de spinorbitales α . En el caso de spinorbitales beta es la regla contraria. Teniendo en cuenta las definiciones de las matrices de densidad cruzadas (18) resulta que un elemento cualquiera de dichas matrices puede escribirse como sumas de integrales de repulsión entre funciones de base:

$$\sum_q^m (J_q^{\alpha'})^{kl} = \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{ab} \langle \chi_k \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_l \chi_s \rangle$$

$$\sum_q^m (J_q^{\beta'})^{kl} = \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{ba} \langle \chi_k \bar{\chi}_r | r_{ij}^{-1} | \chi_l \bar{\chi}_s \rangle$$

$$\sum_q^m (K_q^{\alpha'})^{kl} = \sum_r^m \sum_s^m R_{rs}^{ab} \langle \chi_k \chi_r | r_{ij}^{-1} | \chi_s \chi_l \rangle$$

Como puede verse, a la vista de las expresiones anteriores, la falta de simetría de la matriz F_{α}' se debe exclusivamente al término de canje, ya que la matriz R^{ab} no es simétrica, siendo la suma de las matrices de coulomb simétrica.

B. REALIZACION DEL PROGRAMA DE CALCULO

1) Programación de los pasos previos

Para programar la resolución de las ecuaciones HPHF (63) y (67) del capítulo VI, se ha transformado un programa, para el cálculo de spinorbitales UHF atómicos, ya existente en el Laboratorio. En efecto, muchas de las operaciones son comunes a ambos procedimientos.

El primer paso fue acoplar la subrutina DIATOM nº 138 del QCPE, para el cálculo de las integrales a uno y dos centros entre orbitales de Slater. Para esta operación se siguió la técnica empleada ya, para la colocación de las integrales, en programas RHF y HPHF anteriores [79] .

El programa UHF preveía ya la ortonormalización de la base, empleando una subrutina SCHMID, que recurre como su nombre lo indica a un procedimiento de ortonormalización de Schmidt. Este procedimiento, si bien es adecuado para la ortonormalización de orbitales atómicos, no lo es tanto para el tratamiento de orbitales moleculares, ya que destruye la simetría de dichos orbitales, perdiendo éstos todo el significado físico . Para remediar este inconveniente, se preve en el final del programa la reconstrucción de los orbitales moleculares en términos de la base de Slater.

Asimismo el programa UHF recalcula todas las integrales en la nueva base ortonormal fuera del ciclo iterativo. Por otra parte, ortonormaliza también con la misma subrutina

los orbitales de partida, lo que permite arrancar el cálculo con unos orbitales estimados con una calculadora de mesa.

Finalmente se acopló la subrutina ORBCOR para transformar los orbitales de partida, ocupados, en "orbitales correspondientes" según se describe en el apartado anterior A.-1)-c). Dicha subrutina había sido empleado ya para el cálculo de los orbitales HPHF en el procedimiento basado en el Teorema de Brillouin [78-79] .

Esta transformación se realizará en cada una de las iteraciones.

2) Programación de la resolución de las ecuaciones HPHF

Una vez programado el cálculo de las integrales moleculares, así como el de los "orbitales correspondientes", se insertó en el ciclo iterativo del programa UHF la resolución propiamente dicha de las ecuaciones HPHF.

Con este fin, se programó, a partir de los coeficientes correspondientes al espacio ocupado el cálculo de las matrices densidad parciales R^{aa} , R^{bb} , R^{ab} y R^{ba} , según se describe en el apartado anterior, así como el del parámetro S' .

A continuación, y a partir de estas matrices densidad; se programó el cálculo de las contribuciones, E_{00} y E_{0n} , a la energía total E^n de la iteración n.

Seguidamente se programó el cálculo de las matrices H_i^α y H_i^β .

Finalmente se procedió al cálculo de las matrices globales H^α y H^β , y su diagonalización sucesiva con ayuda del método de Jacobi, recurriendo a una subrutina estándar del Laboratorio, llamada JACF.

Procediendo de esta forma, se obtienen dos conjuntos de valores propios y de coeficientes, C y C' , correspondientes a unos spinorbitales alfa y beta, respectivamente, en la iteración $(n + 1)$, los cuales podrían servir para iniciar una nueva iteración.

Ahora bien, en la elección de los spinorbitales de partida se ha recurrido implícitamente a un cierto principio de construcción (aufbau), asociando, como es habitual en el caso de un estado fundamental, un electrón a cada uno de los spinorbitales más bajos. Estos spinorbitales definen el espacio ocupado. Para dicha clasificación el criterio habitual es la energía del spinorbital.

Para respetar dicho principio de construcción se ha previsto una ordenación de menor a mayor de los spinorbitales en función del valor propio ϵ_k y $\bar{\epsilon}_k$. En el caso del modelo HPHF, sin embargo, el valor propio, ϵ_k , no es la energía del orbital, sino una magnitud, con dimensión de energía, condicionada con la anulación de la variación primera de la energía.

Por otra parte, en el modelo HPHF, existe además otro condicionamiento que acopla las dos ordenaciones de spinorbitales alfa y beta. Se trata de la condición de correspondencia, impuesta a los orbitales por comodidad. Esta condición debe conservarse de forma que en el programa ambas ordenaciones no son independientes.

3) Programación relacionada con el problema de la convergencia.

Para interrumpir el proceso iterativo se insertó un criterio sobre el valor de la energía total en dos iteraciones sucesivas, tal que la diferencia entre ambas fuese menor que un cierto valor umbral dado.

Habitualmente el proceso convergía de forma monótona. Sin embargo, también se observaron fenómenos de oscilaciones. Para remediar esta dificultad se recurrió a un procedimiento para forzar la convergencia [96-97] .

Dicho procedimiento consiste en una multiplicación por la izquierda y por la derecha de las matrices globales H^α y H^β , antes de la diagonalización, por las matrices C y C' respectivamente, de la misma iteración.

$$C^\dagger H^\alpha C = D_\alpha \quad (21)$$

De esta forma se obtiene, cerca de la autoconsistencia, unas matrices cuasi-diagonales. En este punto, el procedimiento

consiste en sumar una cantidad arbitraria a los elementos diagonales del espacio virtual.

El proceso iterativo se completa entonces por la diagonalización de ambas matrices cuasi-diagonales:

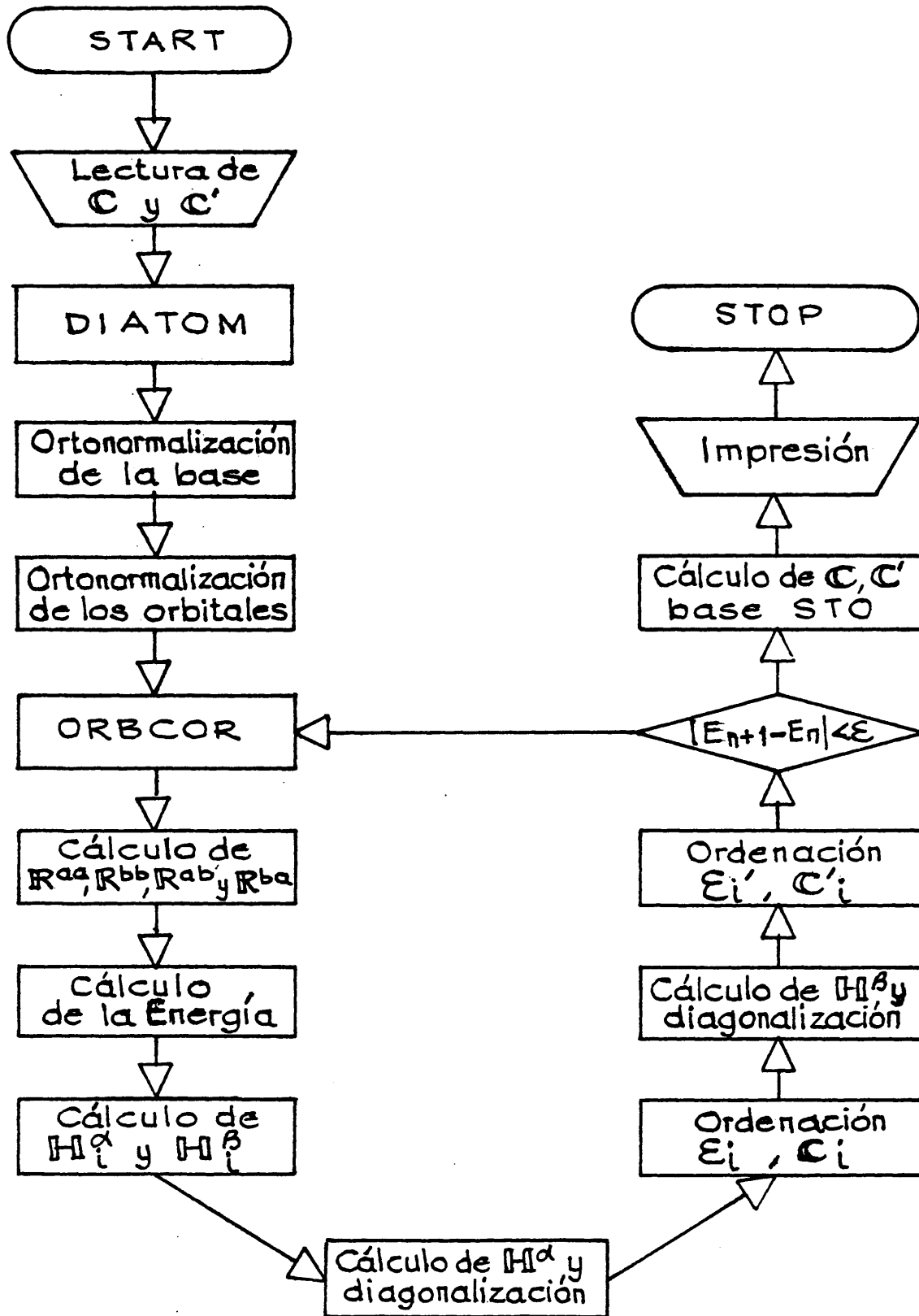
$$\mathbb{V}^{\dagger} (\mathbb{C}^{\dagger} \mathbb{H}^{\alpha} \mathbb{C})' \mathbb{V} = \mathbb{V}^{\dagger} \mathbb{D}'_{\alpha} \mathbb{V} \quad (22)$$

Los nuevos vectores se obtienen multiplicando \mathbb{C} por \mathbb{V} .

Se programó esta modificación, encontrando una mejor convergencia.

En el organigrama adjunto se observan todos los pasos seguidos.

ORGANIGRAMA DEL MODELO HPHF



CAPITULO VIII

C A P I T U L O V I I I .

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. RESULTADOS

1) Verificación de las ecuaciones HPHF

Para comprobar la validez del método descrito en esta Memoria para la determinación de la función Hartree-Fock semiprojectada, era conveniente reproducir cálculos ya existentes, llevados a cabo con otro procedimiento. Dicho procedimiento era el desarrollado por este Laboratorio, basado en el Teorema generalizado de Brillouin. Solo puede aplicarse a sistemas de 4 electrones y está ampliamente descrito en el cap. V.

Con este fin, se ha recalculado las funciones HPHF, para los estados fundamentales de los sistemas atómicos Be, B⁺ y C⁺⁺, así como de la molécula de LiH en su posición de equilibrio, utilizando las mismas bases construidas con 4 STOs.

En la Tabla I, se dan los valores de la energía total, encontrados con el procedimiento descrito en esta Memoria, conjuntamente con los valores correspondientes hallados en el formalismo de Brillouin [68-69]. Asimismo se dan los valores calculados, en las mismas condiciones, en el modelo RHF utilizando el procedimiento de Roothaan.

Tabla I. Valores de la energía en u.a., calculados en los modelos HPHF y RHF, utilizando varios procedimientos de obtención.

| Sistema | Modelo HPHF | | Modelo RHF |
|-----------------|-------------|------------------|------------|
| | Brillouin | Presente Memoria | Rootaan |
| Be | -14,5856 | -14,5853 | -14,5721 |
| B ⁺ | -24,2495 | -24,2493 | -24,2364 |
| C ⁺⁺ | -36,4200 | -36,4199 | -36,4071 |
| LiH | 7,98361 | -7,98347 | -7,96961 |

Como puede verse, los valores de la energía HPHF coinciden hasta la cuarta cifra decimal, en todos los casos, es decir, las diferencias absolutas son del orden de 10^{-4} u.a. y las relativas de 10^{-6} . Estas diferencias pueden achacarse a errores de tipo numérico, dadas las profundas diferencias existentes entre ambos procedimientos de obtención, subrayando que el cálculo se realizó en simple precisión.

Como se observa, estas diferencias son despreciables frente a la ganancia de energía encontrada en el modelo HPHF frente a los resultados obtenidos en el modelo RHF.

Con el presente procedimiento, y en el caso de estos sistemas de 4 electrones, el tiempo de cálculo necesario para alcanzar la autoconsistencia resultó ser aproximadamen

te la mitad del empleado con el procedimiento basado en el formalismo de Brillouin [68].

2) Determinación del estado fundamental del Li_2

Una vez comprobada la validez del método, se abordó la determinación de la función HPHF correspondiente al estado fundamental de la molécula de Li_2 . Dado que dicho método describe bien la disociación molecular, era lógico calcular la curva de energía potencial de la citada molécula. Por ello, se realizaron los cálculos, con la misma base, a las distancias interatómicas siguientes 4,0; 4,5 ; 5,0; 5,1; 5,5; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 y 10,0 u.a.

Como se dijo en el capítulo VII, se iniciaron los cálculos con distintos tipos de orbitales de partida, verificándose que el proceso convergía hacia 3 soluciones diferentes. Se calcularon las curvas de energía potencial correspondientes a estas tres soluciones.

Se completó el cálculo, con la determinación de las curvas correspondientes en los modelos RHF y UHF, utilizando la misma base.

a) Comparación entre resultados HPHF, UHF y RHF

En la Tabla II, se dan los valores más bajos de la energía encontrados en los modelos HPHF, UHF y RHF. Como puede verse, los valores HPHF son sensiblemente más bajos que los valores UHF y RHF, si bien los segundos convergen hacia los primeros a medida que crece la distancia internu

clear. En efecto, como se sabe, ambos modelos predicen correctamente la disociación molecular, en átomos neutros, mientras que el RHF predice una disociación en iones.

Tabla II. Valores más bajos de la energía, en u.a., encontrados en los modelos HPHF, UHF y RHF para el estado fundamental de la molécula de Li_2 en función de la separación inter nuclear en u.a.

| Energía en u.a. | | | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| R en u.a. | HPHF nº 1 | UHF | RHF |
| 4,0 | -14,85284 | -14,84245 | -14,84155 |
| 4,5 | -14,86693 | -14,85642 | -14,85482 |
| 5,0 | -14,87414 | -14,86371 | -14,86071 |
| 5,1 | -14,87498 | -14,86461 | -14,86122 |
| 5,5 | -14,87689 | -14,86692 | -14,86160 |
| 6,0 | -14,87698 | -14,86787 | -14,85925 |
| 7,0 | -14,87358 | -14,86706 | -14,84927 |
| 8,0 | -14,86939 | -14,86553 | -14,83651 |
| 9,0 | -14,86613 | -14,86417 | -14,82353 |
| 10,0 | -14,86381 | -14,86292 | -14,81147 |
| ∞ | -14,86266 | --- | --- |

Parece importante destacar aquí que el modelo UHF proporciona valores más bajos que el modelo RHF, para cualquier

distancia internuclear, es decir, se puede afirmar que las soluciones del modelo RHF s \acute{o} n inestables frente a un desdoblamiento de las capas, incluso en la configuración de equilibrio.

Es la primera vez que se encuentra una inestabilidad del modelo RHF en un sistema molecular real de capas completas. Hasta la fecha, todos los ejemplos de la literatura científica se refieren a sistemas moleculares fuera de su geometría de equilibrio.

En la figura 1., se representan estos resultados gráficamente, comprobándose que las curvas RHF y UHF no llegan a confundirse en la zona del equilibrio. Asimismo la curva HPHF está siempre por debajo de las otras dos.

Las funciones de onda correspondientes a los modelos HPHF y UHF presentan una de sus capas desdobladas, como lo preve la teoría, ver cap. V. En ambos casos, es la capa externa la desdoblada ver tabla V, y dicho desdoblamiento aumenta con la distancia internuclear. En el modelo HPHF, sin embargo, el desdoblamiento es mucho más pronunciado.

Estos resultados vienen reflejados en la Tabla III, en la cual se dan los productos de los recubrimientos al cuadrado, S' , dado por la expresión (13) del cap. VI, en función de la distancia internuclear, para los tres modelos. En el caso del modelo RHF, dicho recubrimiento vale evidentemente uno a cualquier distancia, debido a la restricción de doble ocupación.

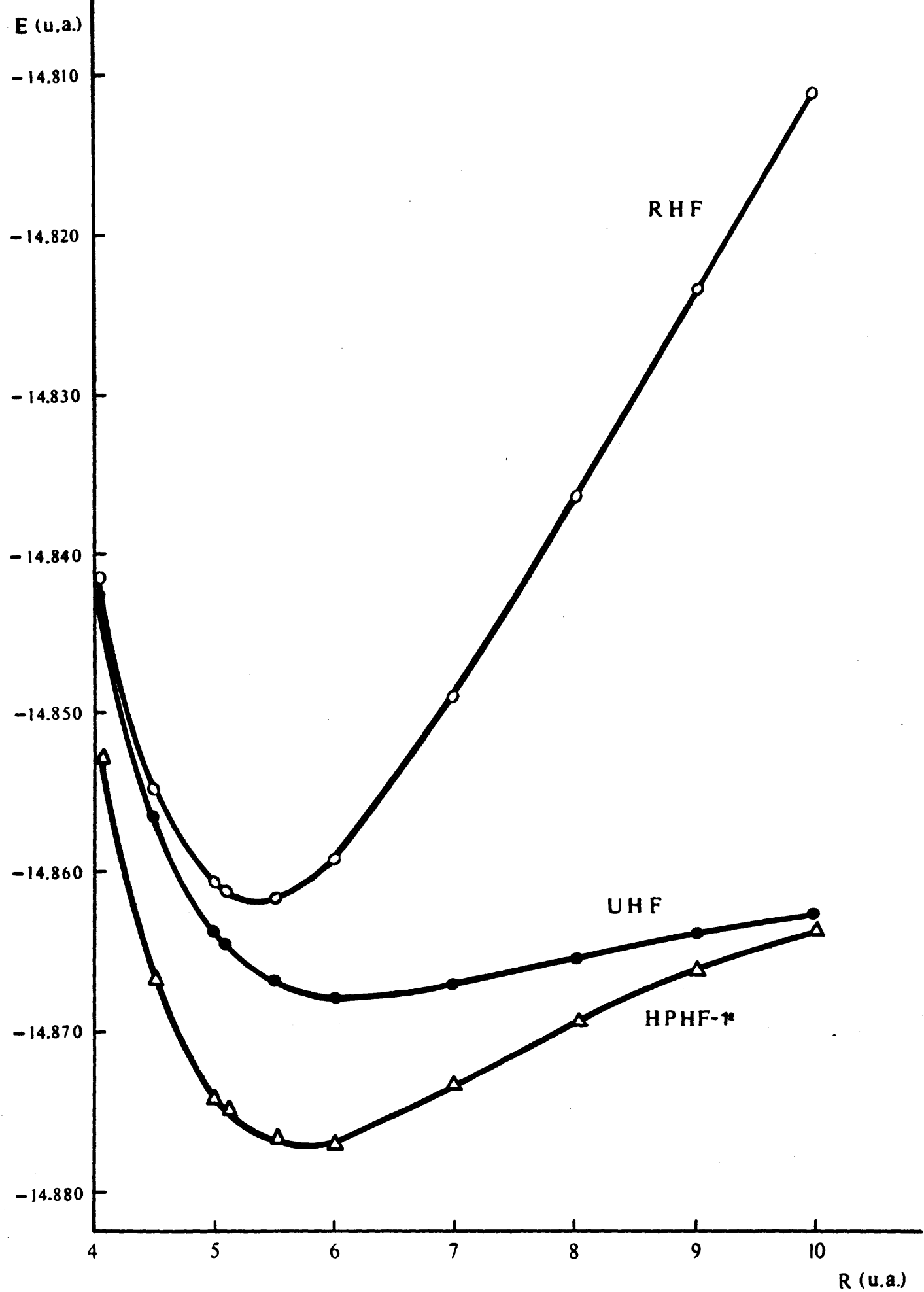


Fig.1

Tabla III. Producto de los recubrimientos al cuadrado, S' , en función de la distancia interatómica, R , en u.a., encontrados en los distintos modelos en estudio, para las soluciones más bajas.

| R en u.a. | HPHF nº 1 | UHF | RHF |
|-----------|-----------|---------|-----|
| 4,0 | 0,32449 | 0,72458 | 1,0 |
| 4,5 | 0,30401 | 0,67766 | 1,0 |
| 5,0 | 0,27453 | 0,58504 | 1,0 |
| 5,1 | 0,26781 | 0,56359 | 1,0 |
| 5,5 | 0,23874 | 0,48375 | 1,0 |
| 6,0 | 0,19931 | 0,37653 | 1,0 |
| 7,0 | 0,12424 | 0,20988 | 1,0 |
| 8,0 | 0,06725 | 0,10711 | 1,0 |
| 9,0 | 0,03247 | 0,05143 | 1,0 |
| 10,0 | 0,01446 | 0,02419 | 1,0 |
| ∞ | 0,0 | 0,0 | 1,0 |

b) Otras soluciones HPHF.

Para encontrar la solución HPHF más baja de la molécula de Li_2 se inició el ciclo iterativo con un conjunto de orbitales, ver ecuación (3) cap. VII, de los cuales sólo el par exterior $2\sigma_g$ estaba desdoblado.

Para hallar las otras posibles soluciones se partió de las otras dos posibilidades, es decir, desdoblado los

orbitales $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ respectivamente. Se encontraron dos nuevas soluciones, llamadas en esta Memoria, soluciones nº 2 y 3. Una vez establecida la existencia de éstas dos soluciones, se calcularon, en las mismas condiciones, las dos curvas de energía potencial correspondientes.

Tabla IV. Valores de la energía, en u.a., encontrados con diferentes juegos de orbitales de partida, en el modelo HPHF.

| Energía | | | |
|-----------|------------------|------------------|------------------|
| R en u.a. | solución nº 1 | solución nº 2 | solución nº 3 |
| 4,0 | -14,852844 | -14,854194 | -14,854192 |
| 4,5 | -14,866935 | -14,867457 | -14,867456 |
| 5,0 | -14,874141 | -14,873332 | -14,873332 |
| 5,1 | -14,874979 | -14,873842 | -14,873842 |
| 5,5 | -14,876889 | -14,874203 | -14,874204 |
| 6,0 | -14,876977 | -14,871827 | -14,871829 |
| 7,0 | -14,873577 | -14,861799 | -14,861807 |
| 8,0 | -14,869388 | -14,848972 | -14,848993 |
| 9,0 | -14,866127 | -14,835935 | -14,835969 |
| 10,0 | -14,863808 | -14,823825 | -14,823873 |
| ∞ | -14,862656 | --- | -14,754763 |

En la Tabla IV, se dan los valores de la energía HPHF para las tres soluciones encontrados en función de la distan

cia internuclear. Como puede verse, la solución nº 1 es efectivamente la más baja para toda distancia, excepto a distancias muy cortas, $R \leq 4,5$ u.a.

Las energías correspondientes a las soluciones nº 2 y 3, crecen al igual que las energías RHF, como puede verse también en la figura 2. Ambas soluciones poseen prácticamente la misma energía, y no se distinguen a la escala de dicha figura.

Tabla V. Recubrimientos entre orbitales de una misma capa correspondientes al estado fundamental del Li_2 , calculados en la configuración de equilibrio, en distintos modelos.

| Modelos | $\langle 1\sigma_g, 1\sigma_g \rangle$ | $\langle 1\sigma_u, 1\sigma_u \rangle$ | $\langle 2\sigma_g, 2\sigma_g \rangle$ |
|-----------|--|--|--|
| RHF | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| UHF | 0,999995 | 0,999990 | 0,750739 |
| HPHF nº 1 | 0,999983 | 0,999983 | 0,517517 |
| HPHF nº 2 | 1,0 | 0,930886 | 0,999984 |
| HPHF nº 3 | 0,930819 | 1,0 | 0,999985 |

En la Tabla V, se dan los recubrimientos entre los "orbitales correspondientes" de una misma capa, obtenidos a la distancia de equilibrio en el caso de las tres soluciones HPHF.

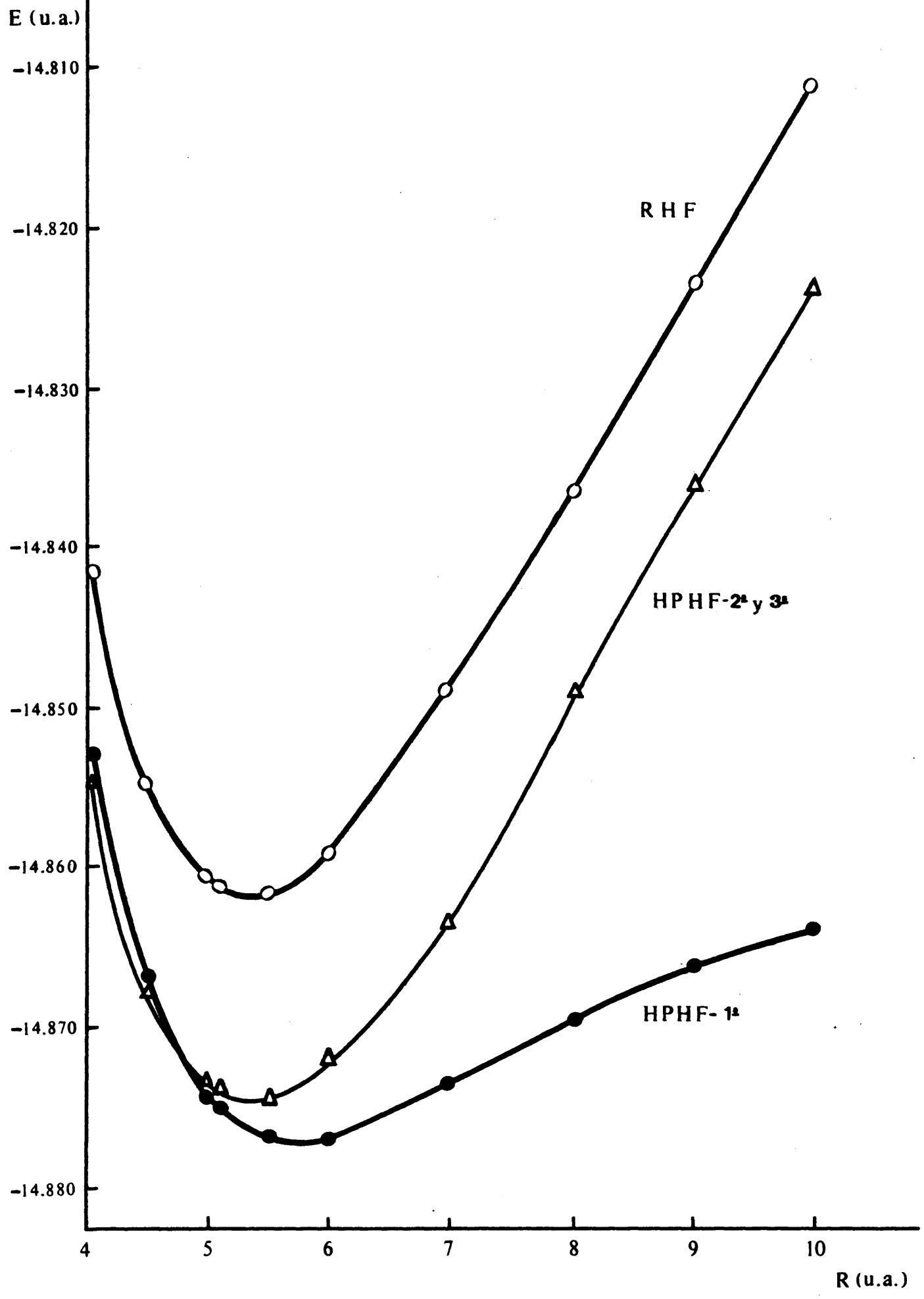


Fig. 2

Se comprueba que dichas soluciones presentan efectivamente una sola capa desdoblada, siendo ésta diferente en cada una de las soluciones.

La solución nº 1 presenta, en la posición de equilibrio, un desdoblamiento más pronunciado que el de las soluciones 2 y 3. Dicho desdoblamiento además crece con la distancia internuclear, mientras que permanece constante él de las otras dos soluciones.

3) Determinación de magnitudes Moleculares

Una vez verificada la validez del método descrito en esta Memoria, desde el punto de vista energético, se determinaron a partir de los cálculos anteriores algunas propiedades moleculares.

a) Distancia de equilibrio y constante de fuerza

Lo más inmediato era comprobar la distancia de equilibrio, R_e , así como la constante de fuerza, k_e , del Li_2 en su estado fundamental.

Con este fin, y para cada una de las curvas anteriores se ajustaron los valores de la energía, entre 4,5 u.a. y 9 u.a., a unos polinomios de 3º 4º y 5º grado. Los mejores resultados se encontraron con polinomios de 4º grado, con errores estándar de 10^{-4} en la energía.

En la Tabla VI se dan los valores encontrados para la distancia de equilibrio, constante de fuerza y energía en el equilibrio, en los diferentes modelos y soluciones. Así

mismo, se dan los valores experimentales [98] .

Tabla VI. Distancia de equilibrio, R_e , constantes de fuerza, K_e , energía en el mínimo, E_m y energía de disociación E_d , para el estado fundamental del Li_2 evaluados en distintos modelos.

| Método | R_e (u.a.) | k_e mdin/Å | E_m (u.a.) | E_d (u.a.) |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| RHF | 5,389 | 0,2196 | -14,861727 | 0,397 |
| UHF | 6,138 | 0,0712 | -14,868196 | 0,005 |
| HPHF nº 2 | 5,393 | 0,2335 | -14,874497 | 0,119 |
| HPHF nº 1 | 5,759 | 0,1103 | -14,877175 | 0,016 |
| Exp. | 5,049 | 0,2552 | -14,9944 | 0,030 |

Las soluciones que proporcionan los valores más acordes con la experiencia son las RHF y HPHF nº 2, en cuanto a la distancia de equilibrio, y la HPHF nº 2 para la constante de fuerza. El modelo UHF, en cambio proporciona los valores menos satisfactorios para ambas magnitudes.

Con respecto a la energía mínima de estas curvas, es la solución nº 1 que conduce al mejor valor. En este modelo la ganancia de energía con respecto al valor RHF es de un 12% de energía de correlación. Este resultado se debe al hecho de que el modelo HPHF introduce correlación sólo entre un par de electrones.

En la misma Tabla, se presentán los valores de la energía de disociación calculados en los diferentes modelos y soluciones, a partir de las diferencias entre el mínimo de la curva y el valor de la energía a $R = \infty$. Asimismo, se da el valor experimental.

La solución que proporciona el valor más acorde con el experimental es la solución HPHF nº 1, es decir, un 55% del valor experimental. Las soluciones RHF y HPHF nº 1, conducen a valores muy exagerados, mientras que el modelo UHF conduce a un valor demasiado bajo, 17% del valor experimental.

b) Valor medio de \hat{S}^2 .

Otra propiedad importante de la función de onda que puede influir sobre el cálculo de magnitudes moleculares, es la pureza de spin.

Con este fin hemos calculado el valor medio del operador \hat{S}^2 en los diferentes modelos, recurriendo a las expresiones (43) del cap. V. para el modelo HPHF, y de [39] para el modelo UHF.

En la Tabla VII, se dan los valores medios de \hat{S}^2 , en función de la distancia internuclear, para las distintas soluciones. Se encuentran en el caso del modelo HPHF, valores muy pequeños del orden de 10^{-5} . Se puede concluir pues que las soluciones HPHF para el estado fundamental de Li_2 son también prácticamente unas funciones puras de spin. Se pue

de calcular fácilmente que el peso de la componente quintu
plete es del orden 10^{-6} .

Tabla VII. Valores medios del operador \hat{S}^2 , a tres distancias
internucleares, obtenidos con las distintas soluciones para
el estado fundamental del Li_2 .

| R (u.a.) | Valor medio de \hat{S}^2 . | | | |
|----------|------------------------------|------|----------------------|---------------------|
| | RHF | UHF | HPHF nº 1 | HPHF nº2 y 3 |
| 4,5 | 0,0 | 0,32 | $8,35 \cdot 10^{-5}$ | $4,8 \cdot 10^{-6}$ |
| 5,1 | 0,0 | 0,44 | $7,89 \cdot 10^{-5}$ | $4,7 \cdot 10^{-6}$ |
| 10,0 | 0,0 | 0,98 | $7,12 \cdot 10^{-5}$ | $4,9 \cdot 10^{-6}$ |

En el caso de la solución nº 1, el valor medio de \hat{S}^2
es ligeramente mayor que los valores correspondientes a las
soluciones nº 2 y 3, si bien disminuye con la distancia in-
ternuclear.

En la misma Tabla, se dan también los valores medios
de \hat{S}^2 calculados en los modelos UHF y RHF. En este último ca-
so, dichos valores son evidentemente nulos, en el modelo UHF
en cambio, se encuentran valores altos debidos a la contami-
nación triplete.

B. DISCUSIONES

1) Validez de las Ecuaciones HPHF

Utilizando el procedimiento descrito en esta Memoria hemos podido verificar que dicho método proporciona, dentro de un cierto margen de error, los mismos valores de la energía que el procedimiento basado en el teorema de Brillouin.

a) Eficiencia

Las ventajas del nuevo procedimiento estriban en la velocidad de cálculo así como en la posibilidad de aplicar lo a sistemas con un número indeterminado de electrones.

Por ejemplo, un cálculo HPHF limitado a un sistema de 4 electrones, construido con 4, 6 ó 8 funciones de base, tarda 4 min., 30 mín. ó 2 h. respectivamente, con el método antiguo, sobre el UNIVAC 1108. En cambio, con el nuevo procedimiento un cálculo similar de un sistema de 6 electrones, construido con 8 funciones de base, emplea sólo 30 min. sobre la misma máquina. Como regla general se puede afirmar que el nuevo procedimiento HPHF tarda un poco más del doble que el método RHF de Roothaan.

Cabe discutir aquí, sin embargo, los recursos utilizados para deducir las ecuaciones HPHF, comparando nuestras ecuaciones con otras propuestas recientemente por otros autores [83 - 84] .

b) Puntualizaciones

En la deducción de las ecuaciones HPHF hemos recurrido a la relación de correspondencia entre spinorbitales de spin opuesto para construir la función de onda HPHF. Como se sabe, dicha relación no es ninguna restricción en el caso del modo HPHF, sin embargo, acopla íntimamente los spinorbitales de una misma capa. Resulta que cualquier alteración en la distribución de los spinorbitales alfa implica la misma alteración en el conjunto de los spinorbitales beta.

Se ha observado que si este acoplamiento no se respeta, a lo largo de las iteraciones el cálculo HPHF se ve abocado irremisiblemente en una solución UHF.

En efecto, el operador H_i^α puede escribirse como el operador F_α , del modelo UHF, más una cierta modificación proporcional al recubrimiento, S , entre los dos determinantes, ecuación (50) cap. VI. Al anularse el recubrimiento entre dos spinorbitales de una misma capa, se anula automáticamente S y con ello H_i^α se transforma en F_α .

Este condicionamiento no parece haberse respetado en los cálculos HPHF presentados en [83,84], lo que explicaría algunos resultados.

Para clasificar los spinorbitales HPHF se ha recurrido a los valores propios de las matrices H^α y H^β . Dichos valores propios han perdido su significación habitual de energía de orbital. Ahora bien, si enfocamos al operador

H_i^α como un operador de Fock UHF más una modificación, los valores propios de H_i^α pueden interpretarse como una energía de orbital modificada dentro del formalismo UHF.

En la Tabla VIII se dan dichos valores propios para la solución HPHF nº 1, junto con los correspondientes valores propios de los modelos UHF y RHF calculados en la configuración de equilibrio del Li_2 .

Tabla VIII. Valores propios correspondientes a los tres pares de niveles más bajos, encontrados en la determinación del estado fundamental de la molécula de Li_2 , en la configuración de equilibrio, en los tres modelos RHF, UHF y HPHF (solución nº 1).

| Modelos | Valores propios en u.a. | | |
|-----------|-------------------------|----------|----------|
| RHF | -2,47085 | -2,47026 | -0,18535 |
| UHF | -2,48167 | -2,46792 | -0,20058 |
| | -2,48130 | -2,46831 | -0,20067 |
| HPHF nº 1 | -2,48339 | -2,46493 | -0,20553 |
| | -2,48367 | -2,46493 | -0,20542 |

Como puede observarse, los valores encontrados en los tres modelos son muy parecidos, especialmente los UHF y HPHF. Se puede afirmar por tanto que estas magnitudes pueden utilizarse para la ordenación de los orbitales, con la condición de respetar el apareamiento de los orbitales de spin opuesto.

De todo lo anterior, se desprende finalmente que los orbitales, en el modelo HPHF, están menos individualizados que en los modelos habituales RHF y UHF. Esta particularidad en definitiva no permite definir una energía de orbital HPHF.

2) Discusiones de los resultados para el estado fundamental del Li_2 .

a) El problema de la multiplicidad de soluciones

En el apartado anterior se han encontrado tres soluciones HPHF de las cuales, dos presentan una de sus capas internas desdoblada, mientras que la tercera presenta la capa externa abierta.

El problema de la multiplicidad de soluciones, en el modelo HPHF, ya ha sido expuesto y analizado por este Laboratorio en [82], [85-86], ver cap. V.

En dichas publicaciones, se preveían tantas soluciones como capas. Los resultados expuestos en esta Memoria han confirmado esta predicción teórica. Hemos encontrado en el caso del estado fundamental de la molécula de Li_2 tres

soluciones diferentes, si bien dos de ellas tienen una energía muy parecida.

Se trata a todas luces de dos soluciones distintas por el comportamiento ligeramente diferente de la energía de ambas en función de la distancia internuclear, ver Tabla IV.

No se encontraron más soluciones a pesar de haberlas buscado sistemáticamente como se describe en el cap. VII.

La existencia de varias soluciones puede parecer un inconveniente a la hora de aplicar el modelo HPHF. En esta Memoria, sin embargo, se describe un método sistemático de obtención para cualquiera de ellas ver cap. VII. Dicho problema se reduce a la elección en la configuración más conveniente para las magnitudes a determinar.

b) Comparaciones entre las tres soluciones HPHF

Si examinamos el comportamiento de las dos primeras soluciones nº 2 y 3, frente a la distancia internuclear, vemos que el hábito de la curva de energía potencial correspondiente sigue paralelamente la curva RHF. Por otra parte, ambas soluciones proporcionan un buen valor para la distancia de equilibrio y la constante de fuerza, ver tabla VI. Este resultado era de esperar, en efecto, una mayor elasticidad de las capas internas parece describir mejor las interacciones de carácter repulsivo que dominan a cortas distancias.

En cambio, si examinamos el comportamiento de la sol. nº 1 frente a las distancia internuclear, se observa que el hábito de la curva de energía sigue más bien él de la curva UHF. Ambas soluciones HPHF y UHF presentan la capa externa desdoblada. Por otra parte, proporcionan mejores valores pa ra la energía de disociación, ver tabla VI. Este resultado se debe, en este caso, a la mayor elasticidad de la capa externa que permite describir más adecuadamente la ruptura del enlace en átomos neutros a larga distancia.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

A. RESUMEN

1) Se sienta a grandes rasgos el cálculo variacional para la determinación de funciones de onda aproximadas, con vista a la obtención de un nuevo procedimiento para la determinación de los spinorbitales Hartree-Fock semi-proyectados (HPHF).

2) Se hace una revisión, dentro del marco del Campo Central, de las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock deduciendo variacionalmente las ecuaciones.

3) Se pasa revista a la aproximación de Born-Oppenheimer con vista a la determinación de curvas de energía potencial nuclear calculadas a partir de funciones de onda electrónicas.

4) Se describe el procedimiento de obtención de las ecuaciones de Roothaan tanto dentro del modelo Hartree-Fock restringido (RHF), como no restringido (UHF).

5) Se pasa revista a los modelos Hartree-Fock proyectado y semi-proyectado, analizando la función HPHF así como el procedimiento de obtención anterior basado en el Teorema de Brillouin, cuya complejidad no permitía abordar sistemas de más de 4 electrones.

6) Se plantea y deduce un nuevo procedimiento para la

determinación de los spinorbitales HPHF basado en la resolución de unas ecuaciones de pseudovalores propios, en el formalismo representación, sin limitación en el número de electrones ni en el número de funciones de base empleadas.

7) Se plantea la realización práctica de un cálculo de los orbitales HPHF en el caso de una molécula diatómica, y se programa dicho cálculo para un Ordenador UNIVAC 1108.

8) Se calculan las curvas de energía potencial correspondientes al estado fundamental del Li_2 , en los modelos RHF, UHF y HPHF. A partir de estos resultados se determinan valores para la distancia de equilibrio, la constante de fuerza y energía de disociación.

B. CONCLUSIONES

9) Se verifica que las ecuaciones de pseudovalores propios HPHF propuestas en esta Memoria convergen hacia unos valores de la energía iguales (dentro de un cierto margen de error de tipo numérico) a los obtenidos en el formalismo anterior basado en el Teorema de Brillouin, concluyendo que dichas ecuaciones son válidas para la determinación de los spinorbitales HPHF.

10) Se comprueba que los tiempos de cálculo empleados para la determinación de los spinorbitales HPHF, se reducen sensiblemente con el nuevo procedimiento, siendo com-

parables a los utilizados en el procedimiento habitual RHF de Roothaan.

11) Por otra parte dada su relativa sencillez, el nuevo procedimiento permite abordar el cálculo de sistemas de más de cuatro electrones lo que posibilita generalizar la aplicabilidad del modelo HPHF. Por tanto, se concluye que dicho procedimiento puede ser competitivo con el procedimiento habitual RHF de Roothaan, sin tener sus inconvenientes.

12) Se subraya la existencia de un cierto acoplamiento entre los spinorbitales pertenecientes a una misma capa, en el modelo HPHF. Dicho acoplamiento condiciona todo el cálculo y no permite definir una energía de orbital.

13) Se comprueba que el modelo Hartree-Fock semi-proyectado proporciona, en el caso de la molécula de Li_2 , únicamente tres soluciones diferentes, correspondientes todas al estado fundamental, pero presentando un acoplamiento diferente entre los pares de orbitales. Se confirman así las predicciones teóricas que preveían un número de soluciones iguales al número de pares de electrones.

14) Dado que la naturaleza de las varias soluciones viene condicionada por la elección de los orbitales de partida, se concluye que la existencia de una pluralidad de soluciones para un mismo estado, no resulta ninguna traba a la hora de aplicar el modelo HPHF.

15) Finalmente, a la vista de los resultados, se con
cluye que la bondad de una solución u otra depende de la
magnitud molecular que se pretende calcular, siendo más ade
cuada para describir la disociación molecular, la solución
con la capa externa desdoblada.

A. J. B. García

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- (1) D.H. Whiffen: Pure and Appl. Chem., 50, 75 (1978).
- (2) H. Margenau y G.M. Murphy: "Las Matemáticas de la Física y de la Química", p. 269, Epesa, Madrid, 1952.
- (3) F.L. Pilar: "Elementary Quantum Chemistry" p. 301, McGraw-Hill, N.Y., 1968.
- (4) D.R. Hartree: Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89 (1927).
- (5) M. Delbrück: Proc. Roy. Soc., 129, 686 (1930).
- (6) H.M. James y A.S. Coolidge: Phys. Rev., 51, 860 (1937); R.E. Williamson: Phys. Rev., 62, 538 (1942).
- (7) W.S. Wilson y R.B. Lindsay: Phys. Rev., 47, 681 (1935).
- (8) P.M. Morse, L.A. Young y E.S. Haurwitz: Phys. Rev., 48, 948 (1935); L. Coldberg y A.M. Clogston: Phys. Rev., 56, 696 (1939); W.E. Duncanson y G.A. Coulson: Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 62, 37 (1944).
- (9) P.O. Löwdin: Phys. Rev., 90, 120 (1952).
- (10) D.R. Hartree: "The Calculation of Atomic Structures", p. 63, John Willey, N.Y., 1957.
D.R. Hartree: "Numerical Analysis", p. 95, Oxford, 1955.
F.B. Hildebrand: "Introduction to Numerical Analysis", p. 188, McGraw Hill, N.Y., 1956.
- (11) J.C. Slater: "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. I p. 279, McGraw Hill, N.Y., 1960.

- (12) Y.G. Smeyers: "Apuntes de Ampliación de Química Cuántica", p. 117, 1971.
- (13) R. McWeeny y B.T. Sutcliffe: "Methods of Molecular Quantum Mechanics", p. 41, Academic Press, Londres, 1969.
- (14) J.C. Slater: Phys. Rev., 34, 1293 (1929).
- (15) Y.G. Smeyers: "Apuntes de Ampliación de Química Cuántica", p. 64, 1971.
- (16) J.C. Slater: "Quantum Theory of Atomic Structure", p. 295, McGraw Hill, N.Y. 1960.
- (17) D.R. Hartree: "The Calculation of Atomic Structures", p. 39, John Willey, Londres, 1957.
- (18) L. Pauling, E.B. Wilson: "Introduction to Quantum Mechanics", p. 446, McGraw Hill, N.Y., 1935.
- (19) V. Fock: Z. Physik, 61, 126 (1930); 62, 795 (1930)
P.A.M. Dirac: Proc. Cambridge Phil. Soc., 27, 240 (1931)
J.E. Lennard Jones: Proc. Cambridge Phil. Soc., 27, 469 (1931)
V. Fock y M.J. Petrashen: Physik Z. Sowjetunion, 6, 368 (1934).
- (20) A. Messiah: "Mécanique Quantique", Vol. II p. 663, Dunod, París, 1972.
- (21) M. Born y J.R. Oppenheimer: Ann. der Phys., 84, 457 (1927).
- (22) H. Margenau y G.M. Murphy: "Las Matemáticas de la Física y de la Química", p. 513, Epesa, Madrid, 1952.

- (23) H.A. Bethe y E.E. Salpeter: "Quantum Mechanics of one and two Electron Atoms", p. 166, Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- (24) A. Messiah: "Mécanique Quantique", Vol II p. 674, Dunod, París, 1972.
- (25) C.C.J. Roothaan: Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- (26) L. Elsgoltz: "Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Variacional", p. 400, Mir, Moscú, 1969.
- (27) C.A. Coulson: Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, 204 (1938).
- (28) G.G. Hall: Proc. Roy. Soc., A 202, 336 (1950); A 205, 541 (1951); A 213, 113 (1952).
- (29) Y.G. Smeyers: "Apuntes de Ampliación de Química Cuántica", p. 149, 1971.
- (30) E.A. Hylleraas: Z. Physik, 54, 347 (1929).
- (31) C. Eckart: Phys. Rev., 36, 878 (1930).
- (32) J.C. Slater: Phys. Rev., 36, 57 (1930).
- (33) J.C. Slater: Phys. Rev., 35, 509 (1930).
- (34) J.C. Slater: Phys. Rev., 82, 538 (1951).
- (35) I. Mayer: Acta Phys. Hung., 34, 83 (1973).
- (36) Y.G. Smeyers y A.M. Bruceña: Bull. Soc. Chim. Belg., 85, 1017 (1976).
- (37) J.C. Slater: Rev. Mod. Phys., 25, 199 (1953).
- (38) P.O. Löwdin: Phys. Rev., 97, 1509 (1956).

- (39) A.T. Amos y G.G. Hall: Proc. Roy. Soc., A 263, 483 (1961).
- (40) D.J. Thouless: Nuclear Phys., 21, 225 (1962).
- (41) W.H. Adams: Phys. Rev., 127, 1650 (1962).
- (42) Y.G. Smeyers: "Apuntes de Ampliación de Química Cuántica" p. 169, 1971.
- (43) M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro y T. Kimura: "Tables of Molecular Integrals", p. 8, Maruzen, Tokyo, 1963.
- (44) G.W. Pratt Jr.: Phys. Rev., 92, 278 (1953).
- (45) T. Yamanouchi: Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 18, 623 (1936); 20, 560 (1938).
- (46) D.E. Rutherford: "Substitutional Analysis", Edinburgh University Press, Edinburgh, 1948.
- (47) P.O. Löwdin: Rev. Mod. Phys., 36, 966 (1964).
- (48) P.O. Löwdin: "Calcul des Fonctions d'Onde Moléculaire", p. 23, Centre National de la Recherche Scientifique, París, 1958.
- (49) R. Pauncz: "Alternant Molecular Orbital Method", p. 11 W.B. Saunders Company, N.Y., 1967.
- (50) J.K. Percus y A.J. Rotenberg: J. Math. Phys., 3, 928 (1962).
- (51) V.H. Smith Jr.: J. Chem. Phys., 41, 277 (1964).

- (52) J. Shapiro: J. Math. Phys., 6, 1680 (1965).
- (53) F. Sasaki y K. Ohno: J. Math. Phys., 4, 1140 (1963).
- (54) R. Pauncz: J. Chem. Phys., 37, 2739 (1963).
- (55) I. Mayer: Chem. Phys. Letters, 11, 397 (1971).
- (56) I. Mayer, J. Ladik y G. Biczó: Int. J. Quantum Chem.,
7, 583 (1973).
- (57) I. Mayer: Acta Phys. Hung., 34, 305 (1973).
- (58) I. Mayer: Acta Phys. Hung., 36, 11 (1974).
- (59) I. Mayer: Acta Phys. Hung., 37, 39 (1974).
- (60) I. Mayer: Int. J. Quantum Chem., 8, 893 (1974).
- (61) I. Mayer y J. Kondasz: Int. J. Quantum Chem., 9, 517
(1975).
- (62) C. Bunge: Phys. Rev., 154, 70 (1967).
- (63) S. Lunell: Phys. Rev., 173, 85 (1968).
- (64) R. Lefebvre e Y.G. Smeyers: Int. J. Quantum Chem., 1,
403 (1967).
- (65) Y.G. Smeyers e I. Pinto Suárez: Afinidad, 25, 197 (1968)
- (66) F. Grein y T.C. Chang: Chem. Phys. Letters, 12, 44 (1971).
- (67) F.R. Burden: Int. J. Quantum Chem., 6, 647 (1972).
- (68) Y.G. Smeyers y L. Doreste Suárez: Int. J. Quantum Chem.,
7, 687 (1973).
- (69) Y.G. Smeyers y G. Delgado Barrio: Int. J. Quantum Chem.,
8, 733 (1974).

- (70) I. Mayer: Int. J. Quantum Chem., 8, 363 (1974).
- (71) I. Mayer y M. Kertész: Int. J. Quantum Chem., 9, 527 (1975).
- (72) I. Mayer: Acta Phys. Hung., 39, 133 (1975).
- (73) R. Lefebvre y R. Prat: Int. J. Quantum Chem., 3, 93 (1969).
- (74) W.A. Goddard: Phys. Rev., 157, 73, 81, 93 (1967).
- (75) L.G. Heikes y Gallup: J. Chem. Phys., 52, 888 (1970).
- (76) R. Pauncz: "Alternant Molecular Orbital Method", p. 38, W.B. Saunders Company, N.Y., 1967.
- (77) Y.G. Smeyers: An. Fis., 67, 17 (1971).
- (78) L. Doreste Suárez: Tesis Doctoral, Madrid 1971.
- (79) G. Delgado Barrio: Tesis Doctoral, Madrid 1973.
- (80) R. McWeeny y B.T. Sutcliffe: "Methods of Molecular Quantum Mechanics", p. 76, Academic Press, Londres, 1969.
- (81) P.O. Löwdin: Phys. Rev., 97, 1474 (1955).
- (82) Y.G. Smeyers y G. Delgado-Barrio: Int. J. Quantum Chem., 10, 461 (1976).
- (83) P.A. Cox y M.H. Wood: Theoret. Chim. Acta., 41, 269 (1976).
- (84) P.A. Cox y M.H. Wood: Theoret. Chim. Acta., 41, 279 (1976).
- (85) Y.G. Smeyers y G. Delgado Barrio: Bull. Soc. Chim. Belg., 85, 1023 (1976).

- (86) Y.G. Smeyers y G. Delgado Barrio: Phys. Rev.A. 15, 1359 (1977).
- (87) F.W. Birss y S. Fraga: J. Chem. Phys., 38, 2552 (1963).
- (88) F.W. Birss y S. Fraga: J. Chem. Phys., 40, 3203 (1964).
- (89) F.W. Birss y S. Fraga: J. Chem. Phys., 40, 3207 (1964).
- (90) F.W. Birss y S. Fraga: J. Chem. Phys., 40, 3212 (1964).
- (91) S. Huzinaga: J. Chem. Phys., 51, 3971 (1969).
- (92) R. Caballol, R. Gallifa, J.M. Riera y R. Carbó: Int. J. Quantum Chem., 8, 373 (1974).
- (93) R. Carbó, R. Gallifa y J.M. Riera: Chem. Phys. Letters, 30, 43 (1975).
- (94) R. Carbó, R. Gallifa y J.M. Riera: Chem. Phys. Letters, 33, 545 (1975).
- (95) C. Roetti y E. Clementi: J. Chem. Phys., 60, 4725 (1974).
- (96) I.H. Hillier y V.R. Saunders: Proc. Roy Soc., A 320, 161 (1970).
- (97) V.R. Saunders e I.H. Hillier: Int. J. Quantum Chem., 7 699 (1973).
- (98) G. Herzberg: "Spectra of Diatomic Molecules", p. 546, D. Van Nostrand, N.J., 1950.

I N D I C E

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| INTRODUCCION | 1 |
| <u>CAPITULO I</u> | |
| GENERALIDADES | 5 |
| A) MODELO DEL CAMPO CENTRAL | 5 |
| 1. Sistema de Unidades Atómicas | 5 |
| 2. Funciones de onda en un campo central .. | 6 |
| 3. El spin del electrón | 9 |
| B) SISTEMAS DE MUCHAS PARTICULAS EN MECANICA CUANTICA | 10 |
| 1. Modelo independiente | 10 |
| 2. Principio de Exclusión de Pauli | 13 |
| 3. La necesidad de aproximar en los cál- culos de estructuras atómicas | 16 |
| 4. La aproximación de funciones monoelec- trónicas | 17 |
| <u>CAPITULO II</u> | |
| EL TEOREMA VARIACIONAL | 21 |

| | |
|--|----|
| A) ESTADOS ESTACIONARIOS DE UNA PARTICULA | |
| EN UNA DIMENSION | 21 |
| 1. Deducción del Teorema variacional | 21 |
| 2. Caso particular del Estado fundamental . | 26 |
| 3. Energía media como parámetro de Lagrange | 27 |
| B) PARTICULA EN TRES DIMENSIONES | 29 |
| C) SISTEMAS FORMADOS POR MUCHAS PARTICULAS ... | 32 |
| 1. Dos formas de emplear el teorema varia- cional para derivar funciones de onda aproximadas | 33 |
| 2. La aproximación de la función de onda al estado fundamental del átomo de He .. | 35 |
| a) Funciones de onda con forma específica | 40 |
| b) Funciones de onda sin forma espe- cífica previa | 42 |
| 3. Funciones de onda analíticas | 45 |

CAPITULO III

| | |
|---|----|
| MODELOS DE HARTREE Y HARTREE-FOCK | 47 |
| A) DERIVACION DE LA EXPRESION DE LA ENERGIA MEDIA | 48 |
| 1. Evaluación de la expresión de E' para una función monodeterminantal | 48 |

| | |
|---|----|
| 2. El empleo de funciones de onda tipo campo central | 50 |
| 3. Las funciones Z_k y Y_k de Hartree | 55 |
| B) APLICACION DEL METODO VARIACIONAL | 57 |
| 1. Deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock | 57 |
| 2. Las ecuaciones de Hartree - Fock como ecuaciones integrodiferenciales | 62 |
| 3. Las ecuaciones de Hartree | 64 |

CAPITULO IV

| | |
|---|----|
| LA ESTRUCTURA DE LAS MOLECULAS | 66 |
| A) APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER | 66 |
| 1. Separación de los movimientos electrónicos y nucleares | 66 |
| 2. El movimiento de los electrones en presencia de núcleos fijos | 68 |
| 3. La aproximación adiabática | 71 |
| 4. El hamiltoniano de los núcleos en la aproximación adiabática | 72 |
| B) EQUACIONES DE ROOTHAAN | 76 |
| 1. Modelo Hartree-Fock restringido | 76 |
| a) Deducción de las ecuaciones de Roothaan | 76 |

| | |
|---|----|
| b) Discusión de las ecuaciones de Roothaan | 80 |
| 2. Modelo Hartree-Fock no restringido | |
| UHF | 82 |
| a) Deducción de las ecuaciones UHF | 83 |
| b) Energía de correlación | 85 |

CAPITULO V

| | |
|---|-----|
| MODELOS PHF Y HPHF | 88 |
| A) MODELO HARTREE-FOCK PROYECTADO | 88 |
| 1. El Proyector de Löwdin | 88 |
| 2. La función Hartree-Fock proyectada | 91 |
| B) MODELO HARTREE-FOCK SEMIPROYECTADO | 97 |
| 1. El operador de semiproyección | 97 |
| 2. Determinación de la función HPHF. Pro- cedimiento variacional | 101 |
| 3. Aplicaciones del modelo HPHF al LiH | 104 |
| 4. Análisis de la función HPHF | 106 |
| a) Equivalencia configuracional | 106 |
| b) Pureza de spin de la función HPHF | 110 |
| c) Estabilidad de la función HPHF | 110 |

CAPITULO VI

GENERALIZACION DEL MODELO HARTREE-FOCK SEMIPRO-

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| YECTADO (HPHF) A SISTEMAS DE MAS DE 4 ELEC- | |
| TRONES | 115 |
| A) APLICACION DEL METODO VARIACIONAL | 115 |
| 1. Expresión de la variación primera de la energía HPHF | 115 |
| 2. Ecuaciones autoconsistentes del Mode- lo HPHF | 119 |
| a) Determinación de productos escala- res | 119 |
| b) La variación primera de la energía expresada en función de las varia- ciones primeras en los orbitales ... | 124 |
| c) Deducción de las ecuaciones autocon- sistentes | 126 |
| B) EL OPERADOR AUTOCONSISTENTE SEMIPROYEC- | |
| TADO | 128 |
| 1. Las ecuaciones de pseudovalores HPHF .. | 129 |
| a) Transformaciones previas | 129 |
| b) Simetrización del operador HPHF | 130 |
| c) Construcción de un operador global . | 132 |
| 2. Aplicación del formalismo de repre- sentación | 135 |
| 3. Expresión de la energía HPHF | 137 |

CAPITULO VII

PLANTEAMIENTO DE UN CALCULO AUTOCONSISTENTE

| | |
|--|-----|
| HARTREE-FOCK SEMIPROYECTADO | 141 |
| A) CALCULO DE LA MATRIZ GLOBAL | 142 |
| 1. Elección de los orbitales de partida ... | 142 |
| a) Elección de la base | 142 |
| b) Elección de los Coeficientes | 143 |
| c) Determinación de los Orbitales | |
| Correspondientes | 145 |
| 2. Cálculo de la matriz $[H]_i^\alpha$ | 147 |
| a) Cálculo de la matriz de Fock ... | 148 |
| b) Cálculo de componente diagonal | 150 |
| c) Cálculo de la componente no simétri- | |
| ca | 151 |
| B) REALIZACION DEL PROGRAMA DE CALCULO | 153 |
| 1. Programación de los pasos previos | 153 |
| 2. Programación de la resolución de las | |
| ecuaciones HPHF | 154 |
| 3. Programación relacionada con el proble- | |
| ma de la convergencia | 156 |

CAPITULO VIII

| | |
|--------------------------------|-----|
| RESULTADOS Y DISCUSIONES | 158 |
| A) RESULTADOS | 158 |

| | |
|--|-----|
| 1. Verificación de las ecuaciones HPHF ... | 158 |
| 2. Determinación del estado fundamental .. del Li_2 | 160 |
| a) Comparación entre resultados HPHF, UHF y RHF | 160 |
| b) Otras soluciones HPHF | 163 |
| 3. Determinación de magnitudes Molecu- lares | 166 |
| a) Distancia de equilibrio y constan- te de fuerza | 166 |
| b) Valor medio de \hat{S}^2 | 168 |
| B) DISCUSIONES | 170 |
| 1. Validez de las Ecuaciones HPHF | 170 |
| a) Eficiencia | 170 |
| b) Puntualizaciones | 171 |
| 2. Discusiones de los resultados para el estado fundamental del Li_2 | 173 |
| a) El problema de la multiplicidad de soluciones | 173 |
| b) Comparaciones entre las tres soluciones HPHF | 174 |
| RESUMEN Y CONCLUSIONES | 176 |
| BIBLIOGRAFIA | 180 |