

Capítulo 12. Los átomos polielectrónicos

12.1. El modelo de partículas independientes

12.1.1. El comportamiento cualitativo

12.1.2. El átomo de helio

12.1.3. El modelo polinomial

12.2. La repulsión como una perturbación

12.3. El teorema virial y el escalamiento

12.4. El método de Hartree

12.4.1. El teorema de Koopmans

12.4.2. Los orbitales tipo Slater (STO)

12.5. Los estados cuánticos

12.5.1. Las reglas de Hund

12.6. La solución de la ecuación de Schrödinger

12.6.1. Los determinantes de $N \times N$

12.6.2. Las funciones antisimétricas de N partículas

12.6.3. Las bases para una partícula

12.7. Un cálculo atómico del helio

12.8. Las integrales con determinantes de Slater

12.9. El método de Hartree y Fock

12.9.1. Las ecuaciones de Hartree y Fock

12. Los átomos polieletrónicos

Entre los sistemas cuánticos de interés químico más sencillos se encuentran los átomos. Como ya se comentó anteriormente, sólo para los átomos hidrogenoides es posible obtener la solución exacta, ya que la presencia de la repulsión electrónica impide la separabilidad. Por esta razón, en este capítulo se plantean diferentes modelos para obtener una descripción aproximada de la estructura electrónica de los sistemas atómicos y se analiza el problema de la búsqueda de la solución exacta.

El hamiltoniano de un sistema atómico con N electrones tiene la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Zq^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + q^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (12.1)$$

en donde

$$\begin{aligned} \hat{T} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, & \hat{V} &\equiv \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, & \hat{V}_{ne} &\equiv -Zq^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} \\ \hat{V}_{el} &\equiv q^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} = \frac{q^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}, & q^2 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \end{aligned} \quad (12.2)$$

La suma primada indica que los índices de la suma no pueden ser iguales. En el caso del operador \hat{V}_{el} , se excluyen todos los términos en donde $i = j$. Para este sistema, la función de onda depende de las coordenadas de los N electrones y de sus espines,

$$\Psi = \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N), \quad (12.3)$$

por lo que la ecuación de valores propios de la energía es una ecuación diferencial parcial en $3N$ dimensiones espaciales y N dimensiones de espín. Por la presencia del término de repulsión electrónica, el hamiltoniano atómico no es separable, por tanto, para obtener la solución exacta, es necesario resolver la ecuación directamente. Este es un problema muy complicado, incluso para el caso de dos electrones, por lo que es necesario recurrir a modelos simplificados para analizar las propiedades generales de los sistemas atómicos.

Por simplicidad, se ha elegido un sistema especial de unidades para trabajar con sistemas atómicos y moleculares. A este sistema se le denomina sistema de unidades

atómicas. La definición de este sistema está basada en asignar una unidad atómica a un conjunto de constantes fundamentales que aparecen frecuentemente en la ecuaciones cuánticas. Así, se ha elegido la asignación siguiente,

$$\hbar = 1\text{ua}, \quad m_e = 1\text{ua}, \quad q^2 = 1\text{ua}, \quad e = 1\text{ua}, \quad \therefore a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e q^2} = 1\text{ua}, \quad (12.4)$$

en donde la abreviatura ua representa una unidad atómica. Por ejemplo, en este sistema de unidades, la energía hidrogenoide queda en la forma

$$E^{(hidro)} = -\frac{Z^2 q^2}{2a_0 n^2} = -\epsilon_0 \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ua}, \quad (12.5)$$

y para el hidrógeno en su estado basal,

$$E^{(hidro)} \Big|_{Z=1, n=1} = -\frac{1}{2} \text{ua} = -\frac{1}{2} \text{Hartree}. \quad (12.6)$$

Tradicionalmente, a la unidad atómica de la energía se le denomina un Hartree.

En estas unidades, el hamiltoniano de un átomo toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (12.7)$$

12.1. El modelo de partículas independientes

Un modelo de partículas independientes representa a un sistema de partículas sin interacción y, en el caso de un átomo, la repulsión entre los electrones no estaría presente.

Para este modelo, el hamiltoniano es separable,

$$\hat{H} \approx \hat{H}_{pl} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{(hidro)}, \quad (12.8)$$

en donde los sumandos son hamiltonianos hidrogenoides,

$$\hat{h}_i^{(hidro)} \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Zq^2}{r_i}. \quad (12.9)$$

En este caso, la función propia resulta ser un producto de funciones monoeléctricas,

ϕ_k ,

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{k=1}^N \phi_k(\vec{r}_k), \quad (12.10)$$

que son kets propios de un hamiltoniano hidrogenoide,

$$\hat{h}^{(hidro)} |\phi_k\rangle = \varepsilon_k |\phi_k\rangle, \quad |\phi_k\rangle = |n_k l_k m_k\rangle, \quad \varepsilon_k = -\frac{1}{2} \frac{q^2 Z^2}{a_0 n_k^2} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{Z^2}{n_k^2}, \quad (12.11)$$

y la energía es la suma de la energías individuales, ε_k ,

$$E_{pl} = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k, \quad (12.12)$$

que son los valores propios del mismo hamiltoniano hidrogenoide.

12.1.1. El comportamiento cualitativo

Para analizar el comportamiento cualitativo de las propiedades energéticas de este modelo se consideran especies con capas totalmente llenas. Esto es, sistemas en donde los orbitales están totalmente ocupados para todos los valores de n , desde 1 hasta N_{\max} . Así, para un sistema de este tipo, la energía se puede calcular en la forma

$$E_{pl} = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 2\varepsilon_n = 2 \sum_{n=1}^{N_{\max}} \varepsilon_n \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 = 2 \sum_{n=1}^{N_{\max}} \varepsilon_n \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = -\varepsilon_0 Z^2 N_{\max}, \quad (12.13)$$

en donde se han colocado dos electrones en cada orbital. En forma similar, el número de electrones que contiene este sistema corresponde a

$$N = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 2 = \frac{1}{3} N_{\max} (N_{\max} + 1) (2N_{\max} + 1). \quad (12.14)$$

Esta expresión cúbica no permite obtener una relación simple entre N y N_{\max} , sin

embargo, para un sistema con muchas partículas, $N_{\max} \gg 1$, esto es posible,

$$N \approx \frac{2}{3} N_{\max}^3, \quad (12.15)$$

y la magnitud de la energía crece como una potencia de N ,

$$E \approx -\epsilon_0 Z^2 \left(\frac{3N}{2} \right)^{1/3}. \quad (12.16)$$

Por ejemplo, para un átomo neutro, $N = Z$, se obtiene una relación muy simple entre la energía y el número atómico,

$$E \approx -\epsilon_0 \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} Z^{7/3}. \quad (12.17)$$

Es importante mencionar que en este modelo, la ausencia de interacción ocasiona que el orden de los orbitales sea distinto al orden de llenado de los átomos reales, por lo que los sistemas con capas llenas son análogos a los gases nobles, aunque no tienen la misma configuración electrónica y, por consecuencia, tienen un número de electrones diferente. También es importante recalcar que la aproximación realizada para sistemas con muchas partículas, $N_{\max} \gg 1$, introduce una aproximación adicional, como se muestra a continuación. La tabla 12.1 permite observar que el valor de aproximado de N_{\max} que se obtiene de la ecuación (12.15) está sobrestimado prácticamente por una constante.

Tabla 12.1. Los átomos de capas llenas en la aproximación de partículas independientes.

N_{\max}	configuración	N	$\left(\frac{3}{2} N \right)^{1/3}$
1	1s ²	2	1.4
2	1s ² 2s ² 2p ⁶	10	2.5
3	1s ² ...3d ¹⁰	28	3.5
4	1s ² ...4f ¹⁴	60	4.5
5	1s ² ...5g ¹⁸	110	5.5

12.1.2. El átomo de helio

Para el átomo de helio, la configuración electrónica del modelo coincide con la real, 1s². A este átomo le corresponden los parámetros $N_{\max} = 1$, $N = 2$ y $Z = 2$. Por lo tanto,

$$E_{Pl}^{He} = -\epsilon_0 Z^2 = -4ua. \quad (12.18)$$

Al comparar esta aproximación con el valor experimental, $E_{\text{exp}} = -2.905\text{ua}$, se observa una desviación importante. La energía de ionización presenta un comportamiento similar,

$$I_{\text{pl}}^{\text{He}} = E_{\text{pl}}^{\text{He}^+} - E_{\text{pl}}^{\text{He}} = -\frac{\epsilon_0 Z^2}{2} + \epsilon_0 Z^2 = \frac{\epsilon_0 Z^2}{2} = 2\text{ua},$$

$$I_{\text{exp}}^{\text{He}} \equiv E_{\text{exp}}^{\text{He}^+} - E_{\text{exp}}^{\text{He}} = 0.905\text{ua}, \quad (12.19)$$

con un error superior al 100%.

En este modelo sin interacción, la energía de ionización del helio representa la mitad de la energía total. Por lo tanto, una forma de corregir el modelo consiste en suponer que cada electrón siente la presencia de un núcleo con una carga distinta, denominada carga nuclear efectiva (ζ). Esta carga ficticia es el resultado del balance entre la atracción nuclear que experimenta cada electrón y la repulsión con el otro electrón. El modelo de partículas independientes, bajo la presencia de una carga nuclear efectiva, lleva a

$$E_{\text{pl}}^{\text{He}}(\zeta) = -\epsilon_0 \zeta^2. \quad (12.20)$$

Si se elige la carga nuclear efectiva de tal forma que se reproduzca el valor de $E_{\text{exp}}^{\text{He}}$, entonces,

$$\zeta_{\text{He}} = \sqrt{-\frac{1}{\epsilon_0} E_{\text{exp}}^{\text{He}}} = 1.70. \quad (12.21)$$

Se denomina constante de apantallamiento a la cantidad $S \equiv Z - \zeta$, que representa el número de protones que son *apantallados* por la presencia de los otros electrones en el átomo. Para el helio, $S_{\text{He}} = 0.30$, por lo que, dentro de este modelo, el otro electrón del orbital 1s tiene un efecto equivalente al 30% de un protón.

Desde luego que esta modificación no es perfecta. Al calcular la energía de ionización que, para este modelo, corresponde a la mitad de la energía total,

$$I_{\text{pl}}^{\text{He}} = -\frac{1}{2} E_{\text{pl}}^{\text{He}}(\zeta) = -\frac{1}{2} E_{\text{exp}}^{\text{He}} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \zeta^2 = 1.45\text{ua}, \quad (12.22)$$

se observa una sobrestimación del 60%.

Esta no es la única forma de introducir el concepto de carga nuclear efectiva y su generalización para sistemas con más electrones no es sencilla, sin embargo permite mostrar las deficiencias que se presentan al sobresimplificar el problema.

12.1.3. El modelo polinomial

En los sistemas de capa llena, la relación entre N y N_{\max} se aproximó asintóticamente ($N_{\max} \gg 1$) por la ecuación (12.15). La relación entre ambas variables se puede analizar con más detalle. La ecuación (12.14) se puede escribir como

$$N = \frac{1}{3} N_{\max} (N_{\max} + 1)(2N_{\max} + 1) = \frac{2}{3} N_{\max}^3 \left(1 + \frac{1}{N_{\max}}\right) \left(1 + \frac{1}{2N_{\max}}\right), \quad (12.23)$$

sin embargo, es claro que

$$N > \frac{2}{3} N_{\max}^3, \quad (12.24)$$

y la tabla 12.1 muestra un regularidad interesante.

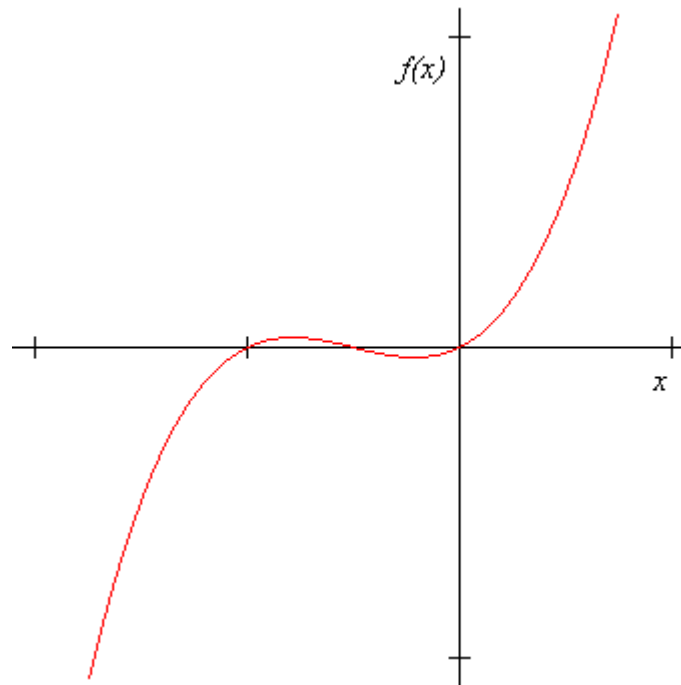


Figura 12.1. La gráfica de la función $f(x) = \frac{1}{3}x(x+1)(2x+1)$.

Las variables N y N_{\max} están relacionadas por la ecuación cúbica de la ecuación (12.14). Es importante mencionar que, en general, una relación cúbica no es invertible. La

Figura 12.1 muestra que la relación no es uno a uno. La relación polinomial está dada por la función

$$f(x) = \frac{1}{3}x(x+1)(2x+1), \quad (12.25)$$

que tiene tres raíces reales, $x = 0, -\frac{1}{2}, -1$. Por tanto, esta función tiene un comportamiento oscilatorio en el intervalo $[-1, 0]$ y presenta extremos en $x_{\max/\min} = -\frac{1}{2}\left(1 \pm 1/\sqrt{3}\right)$ con valores pequeños, $f_{\max/\min} = \pm 2\sqrt{3}/27 \approx \pm 0.128$. Por lo tanto, para $N \geq 1$, la relación siempre es invertible.

Una forma de invertir la ecuación cúbica proviene de resolver el polinomio de grado tres,

$$x^3 + \frac{3}{2}x^2 + \frac{1}{2}x - \frac{3}{2}N = 0. \quad (12.26)$$

Usando las fórmulas de Cardano se tiene que la raíz real para el caso $N \geq 1$ está dada por

$$N_{\max} = x_0 = \left(\frac{3}{4}N\right)^{1/3} \left[\left(1 + (1-\alpha)^{1/2}\right)^{1/3} + \left(1 - (1-\alpha)^{1/2}\right)^{1/3} \right] - \frac{1}{2}, \quad (12.27)$$

en donde

$$\alpha \equiv \frac{1}{3(18N)^2} \leq \frac{1}{3(18)^2} \ll 1. \quad (12.28)$$

Por lo tanto, al desarrollar en series con respecto a α se tiene que

$$N_{\max} = \left(\frac{3}{2}N\right)^{1/3} - \frac{1}{2} + O(N^{-1/3}) = \left(\frac{3}{2}N\right)^{1/3} \sum_k c_k \left(\frac{3}{2}N\right)^{k/3}, \quad (12.29)$$

con $c_0 = 1$, $c_1 = -\frac{1}{2}$, Note que el primer término corresponde a la aproximación asintótica, mientras que el segundo coincide con la desviación que se observa en la tabla 12.1. Los términos restantes disminuyen al aumentar el valor de N .

Combinando las ecuaciones (12.13) y (12.29), se obtiene una expresión para la energía como función de N y Z ,

$$E^{PI} = -\varepsilon_0 Z^2 N_{\max} \approx -\varepsilon_0 Z^2 \left[\left(\frac{3}{2} N \right)^{1/3} - \frac{1}{2} + O(N^{-1/3}) \right] = -\varepsilon_0 \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} Z^2 N^{1/3} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 Z^2 + \dots, \quad (12.30)$$

o bien como función de Z y la carga del ion, $Q \equiv Z - N$,

$$E(Z, Q) = -\varepsilon_0 \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} Z^{7/3} \left(1 - \frac{Q}{Z} \right)^{1/3} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 Z^2 + \dots. \quad (12.31)$$

Con esta ecuación se puede evaluar la energía de ionización, $I \equiv E(Z, 1) - E(Z, 0)$, la

afinidad electrónica, $A \equiv E(Z, 0) - E(Z, -1)$, la electronegatividad de Mulliken, $\chi_M \equiv \frac{I + A}{2}$

y la dureza de Pearson, $\eta_p \equiv I - A$. Cada parámetro tiene una dependencia distinta con Z ,

$$E \approx -Z^{7/3}, \quad I \approx Z^{4/3}, \quad A \approx Z^{4/3}, \quad \chi_M \approx Z^{4/3}, \quad \eta_p \approx Z^{1/3}. \quad (12.32)$$

La electronegatividad y la dureza también se pueden obtener por derivación directa,

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right) \Big|_{Z, Q=0} \approx Z^{4/3}, \quad \eta \equiv \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right) \Big|_{Z, Q=0} \approx Z^{1/3}. \quad (12.33)$$

12.2. La repulsión como una perturbación

Si se toma al término de repulsión como una perturbación (Sección 8.2), el sistema de referencia corresponde con el modelo de partículas independientes. Para el estado basal del átomo de helio, la función de referencia es un producto de funciones hidrogenoides,

$$\left| \Phi^{(0)} \right\rangle = \left| \psi_{PI}^{He} \right\rangle = \left| \phi_{1s} \phi_{1s} \right\rangle = \phi_{1s}(\vec{r}_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2), \quad (12.34)$$

mientras que la energía a primer orden toma la forma

$$E_{TP} \approx E_{PI} + \omega^{(1)}, \quad (12.35)$$

en donde la corrección a primer orden es una integral del operador de repulsión, ecuación (8.25),

$$\omega^{(1)} = \left\langle \psi_{PI}^{He} \left| \hat{V}_{el} \right| \psi_{PI}^{He} \right\rangle = q^2 \int \phi_{1s}^*(\vec{r}_1) \phi_{1s}^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_{1s}(\vec{r}_1) \phi_{1s}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{5}{8} \varepsilon_0 Z. \quad (12.36)$$

Así,

$$E_{TP} \approx \varepsilon_0 \left[-Z^2 + \frac{5}{8}Z \right], \quad E_{TP}^{He} \approx -2.75 \text{ua}. \quad (12.37)$$

En esta aproximación, la energía es más cercana al valor experimental que en el modelo de partículas independientes, ecuación (12.18).

El método variacional permite obtener una mejor aproximación a la energía, a través del uso de una familia de funciones exponenciales,

$$\phi_{1s}(\zeta, r) = A(\zeta) e^{-\zeta r/a_0}. \quad (12.38)$$

En este caso, el valor promedio de la energía depende del parámetro variacional, ζ ,

$$E = f(\zeta) = \langle \phi_{1s} \phi_{1s} | \hat{H} | \phi_{1s} \phi_{1s} \rangle. \quad (12.39)$$

La mejor aproximación a la energía del estado basal, dentro de este modelo, se obtiene por minimización (Sección 9.2.3). El mínimo en esta familia de funciones se localiza en

$$\zeta_{\min} = Z - 5/16 \text{ y}$$

$$E_{VAR} = \min_{\zeta} f(\zeta) = f(\zeta_{\min}) = -\varepsilon_0 Z^2 \left[1 - \frac{5}{8Z} + \left(\frac{5}{16Z} \right)^2 \right]. \quad (12.40)$$

Para el helio, $Z = 2$, $\zeta_{\min}^{He} = 1.6875$, $S_{VAR}^{He} = 0.3125$ y

$$E_{VAR}^{He} = -2.85 \text{ua}. \quad (12.41)$$

Este valor se acerca aún más a la energía experimental.

En general, para átomos los polieletrónicos, la energía a primer orden toma la forma

$$E_{TP} \approx \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{(hidro)} + \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \langle r_{ij}^{-1} \rangle, \quad (12.42)$$

en donde las integrales de repulsión pueden reducirse a integrales de dos partículas,

$$\begin{aligned}
q^2 \langle r_{ij}^{-1} \rangle &= q^2 \langle \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N | r_{ij}^{-1} | \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N \rangle = q^2 \langle \phi_i \phi_j | r_{ij}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle \\
&= q^2 \int \phi_i^*(\bar{r}_i) \phi_j^*(\bar{r}_j) \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \phi_i(\bar{r}_i) \phi_j(\bar{r}_j) d\bar{r}_i d\bar{r}_j \\
&= q^2 \int \phi_i^*(\bar{r}_1) \phi_j^*(\bar{r}_2) \frac{1}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \phi_i(\bar{r}_1) \phi_j(\bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \equiv q^2 (ij|ij) \equiv J_{ij}
\end{aligned} \tag{12.43}$$

A este tipo de integrales se le denomina integrales coulombicas y se pueden simplificar usando coordenadas esféricas y el desarrollo del operador r_{12}^{-1} en armónicos esféricos, ecuaciones (8.22-23),

$$\begin{aligned}
(ij|ij) &= \int R_{n_i l_i}(r_1) Y_{l_i m_i}^*(\theta_1, \varphi_1) R_{n_j l_j}(r_2) Y_{l_j m_j}^*(\theta_2, \varphi_2) \frac{1}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \\
&\quad R_{n_i l_i}(r_1) Y_{l_i m_i}(\theta_1, \varphi_1) R_{n_j l_j}(r_2) Y_{l_j m_j}(\theta_2, \varphi_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \\
&= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \left[I_2^l(n_i l_i; n_j l_j) + I_2^l(n_j l_j; n_i l_i) \right] \cdot \sum_{m=-l}^l I_3(l_j m_j; l m) I_3^*(l_i m_i; l m)
\end{aligned} \tag{12.44}$$

en donde

$$\begin{aligned}
I_2^l(n', l'; n, l) &\equiv \int_0^{\infty} R_{n' l'}^2(r) r^{1-l} \int_0^r R_{n l}^2(r') r'^{2+l} dr' dr \\
I_3(l', m'; l, m) &\equiv \int Y_{l' m'}^*(\Omega) Y_{l' m'}(\Omega) Y_{l m}(\Omega) d\Omega
\end{aligned} \tag{12.45}$$

12.3. El teorema virial y el escalamiento

Para los sistemas con potenciales coulombicos, el teorema virial establece una relación entre las componentes de la energía,

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle. \tag{12.46}$$

Sin embargo, cuando se usan funciones aproximadas, esta relación no necesariamente se satisface. En esta situación, es posible modificar a la función aproximada para obtener una mejor aproximación de la energía.

Sea $|\Phi\rangle = \Phi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$ una aproximación a la función de onda. Mediante un cambio de escala, $\bar{r}_i' \equiv \eta \bar{r}_i$, con $\eta > 0$, se puede construir una función nueva,

$$|\Phi_\eta\rangle \equiv \Phi_\eta(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \eta^{3N/2} \Phi(\eta\bar{r}_1, \dots, \eta\bar{r}_N) = \eta^{3N/2} \Phi(\bar{r}'_1, \dots, \bar{r}'_N), \quad (12.47)$$

que está normalizada,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\eta | \Phi_\eta \rangle &= \int |\Phi_\eta(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)|^2 d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N = \eta^{3N} \int |\Phi(\bar{r}'_1, \dots, \bar{r}'_N)|^2 d\bar{r}'_1 \dots d\bar{r}'_N \\ &= \int |\Phi(\bar{r}'_1, \dots, \bar{r}'_N)|^2 d(\eta\bar{r}_1) \dots d(\eta\bar{r}_N) = \int |\Phi(\bar{r}'_1, \dots, \bar{r}'_N)|^2 d\bar{r}'_1 \dots d\bar{r}'_N = \langle \Phi | \Phi \rangle = 1 \end{aligned} \quad (12.48)$$

Así,

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_\eta &\equiv \langle \Phi_\eta | \hat{T} | \Phi_\eta \rangle = \eta^2 \langle T \rangle, \\ \langle V \rangle_\eta &\equiv \langle \Phi_\eta | \hat{V} | \Phi_\eta \rangle = \frac{1}{2} q^2 \sum_{ij} \langle \Phi_\eta | \frac{1}{r_{ij}} | \Phi_\eta \rangle - Zq^2 \sum_i \langle \Phi_\eta | \frac{1}{r_i} | \Phi_\eta \rangle = \eta \langle V \rangle, \end{aligned} \quad (12.49)$$

$$E_\eta = \langle \Phi_\eta | \hat{H} | \Phi_\eta \rangle = \eta^2 \langle T \rangle + \eta \langle V \rangle.$$

Minimizando con respecto al parámetro η se obtiene la energía mínima,

$$E_{\eta_{\min}} = -\frac{\langle V \rangle^2}{4\langle T \rangle}. \quad (12.50)$$

Si $|\Phi^{exact}\rangle$ es la función exacta, esta función cumple con el teorema virial y $\eta_{\min} = 1$, por

lo que esta función no se puede transformar por este procedimiento, $|\Phi^{exact}\rangle = |\Phi_\eta\rangle$. Para una aproximación que no satisface el teorema virial, el cambio de escala mejora la aproximación de la energía. Además,

$$E_{\eta_{\min}} = -\langle T \rangle_{\eta_{\min}} = \frac{1}{2} \langle V \rangle_{\eta_{\min}}, \quad (12.51)$$

por lo que

$$-2\langle T \rangle_{\eta_{\min}} = \langle V \rangle_{\eta_{\min}}. \quad (12.52)$$

Así, la función reescalada no sólo tiene una energía menor, sino que además satisface el teorema virial.

Por ejemplo, considere la función del modelo de partículas independientes para el helio, $|\Phi\rangle = |\psi_{PI}\rangle$,

$$\langle T \rangle = Z^2, \quad \langle V \rangle = -2Z^2 + \frac{5}{8}Z, \quad E^{He} \approx -2.75 \text{ ua} = E_{TP}^{He}. \quad (12.53)$$

En este caso,

$$\eta_{\min} = 1 - \frac{5}{16Z} < 1, \quad E_{\eta_{\min}} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}, \quad E_{\eta_{\min}}^{He} \approx -2.85 \text{ ua} = E_{VAR}^{He}. \quad (12.54)$$

12.4. El método de Hartree

En 1928, se propone un método para incluir la repulsión electrónica en forma intuitiva. La función de onda tiene la misma forma que en el modelo de partículas independientes,

$$|\psi_H\rangle \equiv \prod_{i=1}^N \phi_i^H(\vec{r}_i), \quad (12.55)$$

salvo que cada una de las funciones monoeléctricas, orbitales de Hartree $\{\phi_i^H(\vec{r})\}$, es solución de una ecuación particular de valores propios,

$$\hat{h}_i^H \phi_i^H = \varepsilon_i^H \phi_i^H. \quad (12.56)$$

A este conjunto de ecuaciones se les llama ecuaciones de Hartree, en donde el operador \hat{h}_i^H toma en cuenta la repulsión que siente el electrón i ,

$$\hat{h}_i^H = \hat{h}^{(hidro)} + q^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V_{eff,i}^H. \quad (12.57)$$

Este operador corresponde al hamiltoniano de un electrón que se mueve en el potencial efectivo de Hartree,

$$V_{eff,i}^H(\vec{r}) = -\frac{Zq^2}{r} + \sum_{k \neq i} \hat{J}_k(\vec{r}), \quad (12.58)$$

que contiene a la atracción nuclear e incluye la repulsión debida a los otros electrones, a través los potenciales electrostáticos generados por los orbitales correspondientes,

$$\hat{J}_k(\bar{r}) \equiv q^2 \int \frac{|\phi_k(\bar{r}')|^2}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' . \quad (12.59)$$

Las ecuaciones de Hartree forman un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas, que deben resolverse por aproximaciones sucesivas. Se parte de una aproximación inicial, $\{\phi_k^{(0)}\}$, y se calculan los potenciales efectivos, $\{V_{eff,k}^{(0)}\}$. Con estos potenciales se resuelven las ecuaciones de Hartree para obtener la primera aproximación de las soluciones,

$$\{\phi_k^{(0)}\} \rightarrow \{V_{eff,k}^{(0)}\} \rightarrow \{\phi_k^{(1)}\} \rightarrow \{V_{eff,k}^{(1)}\} \rightarrow \dots \quad (12.60)$$

Este procedimiento se repite hasta se alcanza la convergencia,

$$\left| \phi_i^{(n+1)} - \phi_i^{(n)} \right| < \varepsilon , \quad \left| V_{eff}^{(n+1)} - V_{eff}^{(n)} \right| < \delta . \quad (12.61)$$

Originalmente el criterio de convergencia sólo involucraba a los potenciales efectivos, por esta razón, a este procedimiento se le denominó el método del campo autoconsistente, SCF (*Self-Consistent Field*).

Es importante mencionar que los orbitales de Hartree no son ortogonales. Esto se debe a que cada orbital proviene de un hamiltoniano diferente, ya que cada potencial efectivo contiene términos distintos.

Por ejemplo, en un átomo de capa cerrada los potenciales $V_{eff,i}^H$ son esféricamente simétricos, por lo que cada ecuación de Hartree es separable,

$$\phi_k^H(\bar{r}) = R_k(r) Y_{l_k m_k}(\theta, \varphi), \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} (r^2 R'_k) + \left[\frac{\hbar^2 l_k(l_k+1)}{2\mu r^2} + V_{eff,k}^H(r) \right] R_k = \varepsilon_k R_k . \quad (12.62)$$

En este caso, hay que resolver un sistema de ecuaciones radiales.

Para un conjunto de orbitales dado, la energía promedio se calcula con la función de onda del método de Hartree, que es un producto de orbitales,

$$\begin{aligned}
E_H &= \langle \psi_H | \hat{H} | \psi_H \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_H | \hat{h}_i^{(hidro)} | \psi_H \rangle + \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \langle \psi_H | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_H \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^H | \hat{h}^{(hidro)} | \phi_i^H \rangle + \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \langle \phi_i^H \phi_j^H | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i^H \phi_j^H \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{(hidro)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} ,
\end{aligned} \tag{12.63}$$

en donde las integrales $\varepsilon_i^{(hidro)}$, denominadas integrales monoeléctricas, incluyen a los operadores de la energía cinética y atracción nuclear, ecuación (12.9), y se definen como

$$\varepsilon_i^{(hidro)} \equiv \langle \phi_i | \hat{h}^{(hidro)} | \phi_i \rangle , \tag{12.64}$$

mientras que las integrales bielectricas,

$$J_{ij} \equiv q^2 \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = q^2 (ij|ij) = J_{ji} , \tag{12.65}$$

están asociadas con la repulsión electrónica.

Para el átomo de helio, el método de Hartree proporciona una ganancia energética pequeña,

$$E_H^{He} = -2.86 \text{ua} . \tag{12.66}$$

Sin embargo, para átomos con más electrones, el efecto es más relevante.

12.4.1. El teorema de Koopmans

La energía de un catión se puede aproximar usando la función del sistema neutro. Suponga que es posible remover al electrón k y que los otros electrones aún quedan descritos con los mismos orbitales (no hay relajación). En este caso, la energía del catión, dentro del modelo de Hartree, toma la forma

$$E_H^+ \approx \sum_{i \neq k} \varepsilon_i^{(hidro)} + \frac{1}{2} \sum_{ij \neq k} J_{ij} . \tag{12.67}$$

Así, la energía de ionización puede aproximarse por

$$I_k \equiv E_H^+ - E_H \approx -\varepsilon_k^{(hidro)} - \sum_{j \neq k} J_{jk} . \tag{12.68}$$

Pero, al proyectar la ecuación de Hartree, ecuación (12.57) sobre el bra $\langle \phi_k^H |$, se tiene que

$$\epsilon_k^H = \langle \phi_k^H | \hat{h}_k^H | \phi_k^H \rangle = \epsilon_k^{(hidro)} + \sum_{j \neq k} J_{jk}. \quad (12.69)$$

Por lo tanto,

$$I_k \approx E_H^+ - E_H = -\epsilon_k^H. \quad (12.70)$$

Esto es, los valores propios de las ecuaciones de Hartree puede usarse para estimar a la energía de remoción de un electrón. A este resultado se le conoce con el teorema de Koopmans.

Si se suman todos los valores propios, ecuación (12.69), no se obtiene la energía de Hartree, sin embargo se tiene que

$$\sum_k \epsilon_k^H = E_H + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}. \quad (12.71)$$

Por lo tanto, los valores propios no representan a la energía de cada partícula. De hecho, en un sistema con interacción, en general, la energía no es separable. En este modelo, la energía se puede escribir como combinación de los distintos tipos de integrales,

$$E_H = \sum_k \epsilon_k^H - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} = \sum_k \epsilon_k^{(hidro)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}. \quad (12.72)$$

Incluso se puede escribir como un promedio,

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_k \left(\epsilon_k^H + \epsilon_k^{(hidro)} \right). \quad (12.73)$$

Las ecuaciones de Hartree se pueden resolver numéricamente, aunque también se usa el método de combinación lineal de funciones.

12.4.2. Los orbitales tipo Slater (STO, Slater Type Orbitals)

Los orbitales tipo Slater son funciones parecidas a las funciones hidrogenoides, pero sus integrales son más sencillas. Por esta razón se utilizan con frecuencia para resolver problemas atómicos. Estas funciones son productos de una potencia por una función exponencial,

$$\phi_i^{STO}(\bar{r}) = \left(\frac{(2\xi_i)^3}{(2n_i)!} \right)^{1/2} (2\xi_i r)^{n_i-1} e^{-\xi_i r} Y_{l, m_i}(\theta, \varphi), \quad (12.74)$$

y están normalizadas. Por ejemplo,

$$\phi_{1s}^{STO}(\bar{r}) = \sqrt{\frac{\xi_{1s}^3}{\pi}} e^{-\xi_{1s} r}, \quad \phi_{2s}^{STO}(\bar{r}) = \sqrt{\frac{\xi_{2s}^3}{3\pi}} \xi_{2s} r e^{-\xi_{2s} r}. \quad (12.75)$$

Sin embargo, los STOs no son ortogonales. Para las dos funciones anteriores se tiene que

$$\langle \phi_{1s}^{STO} | \phi_{2s}^{STO} \rangle = 8\sqrt{3} \frac{\xi_{2s} (\xi_{1s} \xi_{2s})^{3/2}}{(\xi_{1s} + \xi_{2s})^4}. \quad (12.76)$$

El método de ortogonalización de Graham y Schmidt

El método de Graham y Schmidt se utiliza para ortogonalizar conjuntos de funciones.

Sea $\{|\phi_i\rangle\}$ un conjunto de funciones linealmente independientes que no es ortogonal. Este método provee un algoritmo para construir un conjunto ortonormal $\{|\chi_i\rangle\}$ combinando linealmente a las funciones originales, $\{|\phi_i\rangle\}$, las cuales deben estar normalizadas.

Se elige arbitrariamente a la primera función,

$$|\chi_1\rangle = |\phi_1\rangle. \quad (12.77)$$

La segunda función del conjunto ortonormal se construye como una combinación lineal de la segunda función del conjunto original y las funciones de la base ortonormal que ya se tienen, en este caso,

$$|\chi_2\rangle = a_2 [|\phi_2\rangle + b_{21} |\chi_1\rangle]. \quad (12.78)$$

El coeficiente b_{21} se fija con la ortogonalidad con las funciones de base nueva y a_2 por normalización. En general, para $i > 1$,

$$|\chi_i\rangle = a_i \left[|\phi_i\rangle + \sum_{k=1}^{i-1} b_{ik} |\chi_k\rangle \right], \quad (12.79)$$

de tal forma que $\langle \chi_l | \chi_i \rangle = 0$, para toda $l < i$. Así,

$$b_{ik} = -\langle \chi_k | \phi_i \rangle, \quad a_i = \left(1 - \sum_{k=1}^{i-1} |b_{ik}|^2 \right)^{-1/2}. \quad (12.80)$$

Por ejemplo, para un conjunto de STOs, las funciones ortogonalizadas tienen la forma

$$\begin{aligned} |\chi_1\rangle &= |\phi_1^{STO}\rangle, & |\chi_2\rangle &= a_2 \left[|\phi_2^{STO}\rangle + b_{21} |\chi_1\rangle \right], \\ |\chi_3\rangle &= a_3 \left[|\phi_3^{STO}\rangle + b_{31} |\chi_1\rangle + b_{32} |\chi_2\rangle \right], \quad \dots, \end{aligned} \quad (12.81)$$

en donde

$$\begin{aligned} b_{21} &= -\langle \chi_1 | \phi_2^{STO} \rangle = -\langle \phi_1^{STO} | \phi_2^{STO} \rangle, & a_2 &= \left(1 - b_{21}^2 \right)^{-1/2}, \\ b_{31} &= -\langle \chi_1 | \phi_3^{STO} \rangle = \langle \phi_1^{STO} | \phi_3^{STO} \rangle, & a_3 &= \left(1 - b_{31}^2 - b_{32}^2 \right)^{-1/2}, \\ b_{32} &= -\langle \chi_2 | \phi_3^{STO} \rangle = -a_2 \left[\langle \phi_2^{STO} | \phi_3^{STO} \rangle + b_{21} \langle \phi_1^{STO} | \phi_3^{STO} \rangle \right], \quad \dots \end{aligned} \quad (12.82)$$

Todas las integrales se calculan directamente usando la ecuación (12.74).

12.5. Los estados cuánticos

El estado cuántico de un sistema microscópico está caracterizado por un conjunto de números cuánticos asociados con los operadores que conmutan con el hamiltoniano y que además conmutan entre sí.

En un átomo polieletrónico, los operadores de momento angular orbital total y espín total conmutan con el hamiltoniano,

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum_{i=1}^N \vec{L}_i, & L_z &= \sum_{i=1}^N L_{z,i}, & L^2 &= \vec{L} \cdot \vec{L} = \sum_{ij} \vec{L}_i \cdot \vec{L}_j, \\ \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{hidro} + \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}, & [\hat{H}, \hat{L}^2] &= 0, & [\hat{H}, \hat{L}_z] &= 0, \\ [\hat{H}, \hat{S}^2] &= 0, & [\hat{H}, \hat{S}_z] &= 0, \end{aligned} \quad (12.83)$$

aunque $[\hat{H}, \hat{L}_{zi}] \neq 0$.

Si se toma en cuenta la interacción espín-órbita,

$$\hat{H}^{SO} = \frac{Zq^2}{2\mu^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (12.84)$$

es necesario considerar al momento angular total,

$$[\hat{H}^{SO}, \hat{J}] = 0, \quad [\hat{H}^{SO}, \hat{J}_z] = 0. \quad (12.85)$$

Esto es importante en aquellas especies con varios electrones desapareados, como es el caso de los metales de transición, lantánidos y actínidos.

La información sobre las características de cada estado, (L, S, J) , se presenta en un símbolo denominado el término espectroscópico. Este símbolo tiene la forma

$$^{2S+1}L_J, \quad (12.86)$$

en donde $2S+1$ es la multiplicidad y L se representa en la misma forma que en los orbitales hidrogenoides, pero ahora con letras mayúsculas, $L: 0 \rightarrow S, 1 \rightarrow P, 2 \rightarrow D, \dots$

Los átomos de capa cerrada

Un átomo de capa cerrada tiene a todos sus orbitales completamente ocupados. Por lo tanto, los electrones toman todos los valores posible de m y m_s que les corresponden, entonces,

$$M_L = \sum_i m_i = 0, \quad M_S = \sum_i m_{s,i} = 0. \quad (12.87)$$

Éste es el único valor posible de ambas sumas, ya que no hay otra forma de acomodar a los electrones. Por lo tanto, $L=0, S=0 \Rightarrow J=0$ y le corresponde un singulete $S: {}^1S_0$.

Los átomos hidrogenoides

En este caso sólo hay un electrón, $S = s = \frac{1}{2}$, $L = l$, $j = \left| l - \frac{1}{2} \right|, l + \frac{1}{2}$. Así, el término espectroscópico depende del orbital ocupado. Para los orbitales $1s, 2s, 2p, \dots$, se tienen los

siguientes términos espectroscópicos, $1^2S_{1/2}$, $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$, $2^2P_{3/2}$, ... El primer número se utiliza para distinguir a los estados con término espectroscópico igual.

Los átomos con un electrón en su capa abierta

Para un átomo con sólo un electrón en su capa abierta (metales alcalinos, grupo del boro,.....) tiene los siguientes valores de M_L y M_S ,

$$M_L = \sum_i m_i = m^*, \quad M_S = \sum_i m_{s,i} = m_s^*, \quad (12.88)$$

en donde m^* y m_s^* son los valores de m y m_s del electrón desapareado, respectivamente. Así, se tienen los términos espectroscópicos siguientes:

ns^1	np^1
$L=0, M_L=0, S=\frac{1}{2}$	$L=1, M_L=-1,0,1, S=\frac{1}{2}$
$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$

Observe que estos sistemas tienen los mismos términos que un átomo hidrogenoide.

El grupo del carbono

Para el estado basal de los elementos del grupo del carbono (grupo 14), los dos electrones desapareados están en el mismo orbital p . Así, $l_1=l_2=1$ y $s_1=s_2=\frac{1}{2}$, y los posibles valores de los momentos angulares totales son $L=0,1,2$ y $S=0,1$.

Tomando en cuenta el principio de exclusión y la indistinguibilidad entre los electrones, el número total de estados para dos electrones en un grupo de n orbitales resulta ser $\frac{1}{2}n(n-1)$. Por lo tanto, para $n=6$, hay 15 estados.

El principio de exclusión impone las siguientes restricciones, si $m_1 = m_2$, entonces $m_{s,1} \neq m_{s,2}$; y si $m_{s,1} = m_{s,2}$, entonces $m_1 \neq m_2$. Estas condiciones están tomadas en cuenta en la construcción de las tablas siguientes.

Para $M_L = m_1 + m_2$,

M_L		1		0		-1	
		α	β	α	β	α	β
1	α		2	1	1	0	0
	β	2		1	1	0	0
0	α	1	1		0	-1	-1
	β	1	1	0		-1	-1
-1	α	0	0	-1	-1		-2
	β	0	0	-1	-1	-2	

Por lo tanto, por los valores de M_L , se tiene que $L=0,1,1,1,2$.

En forma similar, para $M_S = m_{s,1} + m_{s,2}$,

M_S		1		0		-1	
		α	β	α	β	α	β
1	α		0	1	0	1	0
	β	0		0	-1	0	-1
0	α	1	0		0	1	0
	β	0	-1	0		0	-1
-1	α	1	0	1	0		0
	β	0	-1	0	-1	0	

que corresponden con $S=0,0,0,0,0,0,1,1,1$.

Finalmente, para $M_J = M_L + M_S$,

M_J		1		0		-1	
		1	2	2	1	1	0
	2		1	0	0	-1	
0	2	1		0	0	-1	
	1	0	0		-1	-2	
-1	1	0	0	-1		-2	
	0	-1	-1	-2	-2		

Por lo que $J=0,0,1,2,2$. Sin embargo, no todas las combinaciones de L , S y J son permitidas, ya que sólo hay 15 estados.

Para los casos en que $m_1 = m_2$ y $m_{s,1} \neq m_{s,2}$, $M_L = -2,0,2$, $M_S = 0$ y $M_J = -2,0,2$. Por lo tanto, se tiene que las combinaciones $S=0$, $L=2$ y $J=2$, le corresponden al término espectroscópico 1D_2 . Este término contiene $2J+1=5$ estados.

Aún quedan 10 estados, pero de la tabla de valores de M_L se observa que sólo quedan tres grupos con $L=1$ (9 estados) y uno con $L=0$ (un estado). En forma similar, aún hay

tres grupos con $S=1$ y uno con $S=0$, mientras que $J=0,0,1,2$. El estado con $S=L=J=0$ tiene asociado el término 1S_0 . Por lo tanto, para los estados restantes, $L=S=1$ y $J=0,1,2$, se tienen los términos espectroscópicos 3P_2 , 3P_1 y 3P_0 .

Para poder separar energéticamente estos estados es necesario incluir la interacción espín orbita (Sección 10.3.2), así,

$$E_J^{SO}(L,S) = \langle JLSM_J | \hat{H}^{SO} | JLSM_J \rangle = A \langle \hat{L} \cdot \hat{S} \rangle = \frac{1}{2} A \langle \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} A \{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \}$$
(12.89)

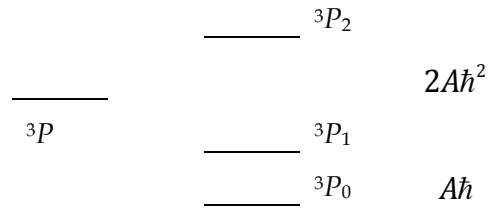


Figura 12.2. Esquema de la separación entre los estados del triplete P , debida a la interacción espín-órbita.

Cuando L y S están fijos, la energía crece con J . Además, la separación entre términos con valores consecutivos de J se muestra en la Figura 12.2 y está dada por

$$E_{J+1}^{SO} - E_J^{SO} = \hbar^2 A (J+1).$$
(12.90)

Los estados asociados con la configuración np^2 del grupo del carbono se representan en la Figura 12.3.

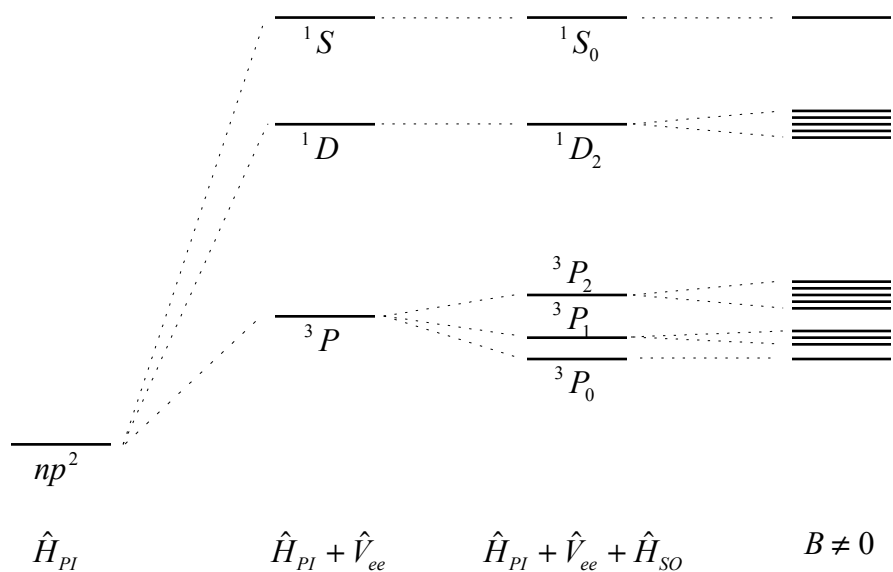


Figura 12.3. Caracterización de los estados electrónicos para la configuración np^2 .

12.5.1. Las reglas de Hund

Se tiene un conjunto de reglas empíricas para predecir la estabilidad relativa de los diferentes términos espectroscópicos asociados con una configuración electrónica dada. A estas reglas se les conoce como las reglas de Hund y presentan un conjunto de criterios que se aplican a un grupo de estados para ordenarlos energéticamente.

- (1) El estado de máxima multiplicidad es el más estable.
- (2) Para la misma multiplicidad, el estado de mayor L es el más estable.
- (3) Sea nl^x la configuración de la capa abierta:
 - (a) cuando $x < 2l + 1$, el estado con menor J es el más estable,
 - (b) cuando $x \geq 2l + 1$, el estado con mayor J es el más estable.

Por ejemplo, para el carbono, la primera regla indica que el estado 3P debe ser más estable. A partir de la segunda regla se tiene que $E(^1D) < E(^1S)$.

Para los átomos ligeros, normalmente se acostumbra acoplar el momento angular orbital y el de espín de por separado, y finalmente obtener el momento angular total,

$$\begin{aligned} l_i &\rightarrow L \\ s_i &\rightarrow S \end{aligned} \Rightarrow J. \quad (12.91)$$

Por otro lado, lo más común para los átomos pesados es acoplar la parte orbital con la de espín para cada electrón, y, finalmente, obtener el momento angular total,

$$\begin{aligned} l_i &\Rightarrow j_i \\ s_i &\Rightarrow J. \end{aligned} \quad (12.92)$$

El análisis de los espectros atómicos revela que no todas las transiciones electrónicas se observan. Esto condujo al establecimiento de reglas empíricas que para justificar la existencia de las líneas espectrales y se denominan las reglas de selección. Por ejemplo, para los átomos sólo se observan aquellas líneas en donde se cumple la regla de selección $\Delta L = \pm 1$. Esta observación es consistente con la Sección 10.4.4.

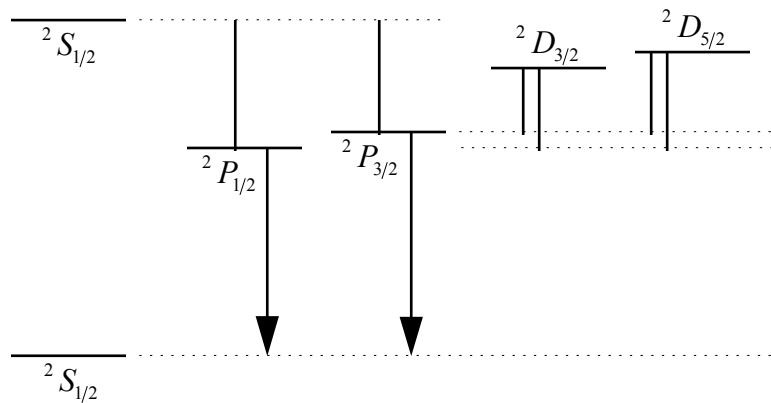


Figura 12.4. Estados electrónicos de menor energía del átomo de sodio.

Por ejemplo, el átomo de sodio presenta una línea espectral muy intensa de color amarillo, que se puede resolver en dos líneas muy cercanas con $\Delta\lambda \approx 0.6\text{nm}$. Estas dos líneas están asociadas con el desdoblamiento del estado 2P debido a la interacción espín-órbita (Figura 12.4).

12.6. La solución de la ecuación de Schrödinger

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un sistema con N electrones, significa encontrar las soluciones de la ecuación de valores propios

$$\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle, \quad (12.93)$$

en donde los kets $|\psi_k\rangle$ son funciones antisimétricas de N partículas.

Para garantizar la antisimetría de las funciones y realizar una búsqueda de las funciones propias es necesario construir una base del espacio vectorial de funciones antisimétricas de N partículas. Para este propósito, se parte del caso con una partícula. Sea \mathbf{B} un conjunto de funciones que forma una base ortonormal en el espacio de funciones de una partícula,

$$\mathbf{B} = \{\phi_i(\vec{r})\}, \quad (12.94)$$

en donde $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Para N partículas, la base se obtiene por medio de un producto directo

$$\begin{aligned} \mathbf{B}^N &\equiv \mathbf{B}_{(1)} \otimes \mathbf{B}_{(2)} \otimes \dots \otimes \mathbf{B}_{(N)} \\ &= \left\{ \left\langle \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \phi_{i_2}(\vec{r}_2) \dots \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \right\rangle \right\}' \end{aligned} \quad (12.95)$$

en donde $\phi_k \in \mathbf{B}$. Este procedimiento es similar a la construcción del espacio \mathbf{R}^N a partir del conjunto de los reales, \mathbf{R} .

Dado que las funciones de la base de una partícula son ortonormales, las funciones del conjunto \mathbf{B}^N también son ortonormales. Sin embargo, las funciones de la base \mathbf{B}^N no son antisimétricas.

12.6.1. Los determinantes de $N \times N$

Como ya se comentó con anterioridad, una forma de antisimetrizar una función separable consiste en construir un determinante de Slater con las funciones monoelectrónicas.

El determinante de una matriz de $N \times N$ es la suma algebraica de $N!$ términos constituidos por los productos posibles de N elementos de la matriz cuadrada, tomando uno de cada fila y cada columna, con signo positivo si los subíndices forman una permutación par y negativo si la permutación es impar. Por lo tanto, para la matriz

$$\begin{bmatrix} \phi_{i_1}(1) & \phi_{i_2}(1) & \cdots & \phi_{i_N}(1) \\ \phi_{i_1}(2) & \phi_{i_2}(2) & \cdots & \phi_{i_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{i_1}(N) & \phi_{i_2}(N) & \cdots & \phi_{i_N}(N) \end{bmatrix}, \quad (12.96)$$

el determinante cambia de signo si se intercambian dos renglones. Esto equivale a intercambiar dos partículas y es consistente con la propiedad de antisimetría.

Adicionalmente, el determinante es cero si dos columnas son iguales, lo que concuerda con el principio de exclusión.

12.6.2. Las funciones antisimétricas de N partículas

Tomando esta información, una función antisimétrica de N partículas se puede escribir en la forma

$$\begin{aligned} |D_{\bar{i}}\rangle &= D_{(i_1 i_2 \dots i_N)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{i_1}(1) & \cdots & \phi_{i_N}(1) \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \phi_{i_1}(N) & \cdots & \phi_{i_N}(N) \end{vmatrix}. \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \dots \phi_{a_N}(N) \end{aligned} \quad (12.97)$$

A esta función se le denomina determinante de Slater. El símbolo P denota a las permutaciones de N elementos, (a_1, a_2, \dots, a_N) , y p es la paridad de la permutación.

Si el conjunto $\{\phi_i\}$ es una base ortonormal del espacio de una partícula, el conjunto $\{|D_{\bar{i}}\rangle\}$ forma una base ortonormal del espacio de funciones antisimétricas de N partículas.

$$\langle D_{\bar{i}} | D_{\bar{j}} \rangle = \delta_{\bar{i}\bar{j}}, \quad (12.98)$$

en donde los elementos del vector \bar{i} deben ser todos diferentes y, por conveniencia, se encuentran siempre en orden creciente.

Una función antisimétrica de N partículas arbitraria siempre es como una combinación lineal de las funciones de la base, por lo que

$$|\psi\rangle = \sum_{\bar{i}} C_{\bar{i}} |D_{\bar{i}}\rangle, \quad (12.99)$$

en donde la suma contiene un número infinito de términos. Los coeficientes del desarrollo son las proyecciones sobre las funciones de la base,

$$C_{\bar{i}} = \langle D_{\bar{i}} | \psi \rangle, \quad (12.100)$$

y la condición de normalización toma la forma

$$\sum_{\bar{i}} |C_{\bar{i}}|^2 = 1. \quad (12.101)$$

La solución exacta de un problema que no es separable proviene de un número infinito de términos. Sin embargo, como aproximación, se puede tomar una suma finita.

$$|\psi\rangle \approx \sum_{i=1}^m C_i |D_i\rangle. \quad (12.102)$$

Por ejemplo, el caso más simple consiste en tomar sólo un término en la suma, $m=1$. A esta aproximación se le conoce como la aproximación de Hartree y Fock, en donde la función de onda consiste en un solo determinante de Slater, $|\psi\rangle \approx |\psi_{HF}\rangle = |D\rangle$. Cuando $m>1$, la aproximación se denomina una interacción de configuraciones (CI, *Configuration Interaction*) y la función de onda está formada por m determinantes, $|\psi\rangle \approx |\psi_{CI}\rangle$.

12.6.3. Las bases para una partícula

Existen varios conjuntos de funciones linealmente independientes que se han usado como punto de partida para estudiar la estructura electrónica de los átomos. Algunas se describen a continuación.

(i) Los orbitales hidrogenoides,

$$|\psi_i\rangle = |n_i l_i m_i\rangle = R_{n l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi), \quad (12.103)$$

con $n=1,2,\dots$, $l=0,1,\dots,n-1$ y $m=-l,\dots,-1,0,1,\dots,l$, forman un conjunto ortonormal. Sin embargo, este conjunto sólo es completo si se adicionan los estados no ligados, $E > 0$.

(ii) Los orbitales tipo Slater (STO),

$$|\psi_i^{STO}\rangle = A_i r^{n_i-1} e^{-\xi_i r} Y_{l_i m_i}(\Omega), \quad (12.104)$$

constituyen un conjunto que no es ortogonal, Sección 12.4.2. Cuando todos los parámetros del exponente son iguales, $\xi_i = \xi$, el conjunto es completo si se consideran todas las funciones con potencias enteras. En otro caso, se puede encontrar alguna dependencia lineal. Su forma simple facilita el cálculo de las integrales.

(iii) Los orbitales gaussianos (GTO, *Gaussian-Type Orbitals*),

$$|\psi_i^{GTO}\rangle = N_i r^{n_i-1} e^{-\alpha_i r^2} Y_{l_i m_i}(\Omega), \quad N_i = \sqrt{\frac{2^{2n_i+3/2}}{(2n_i-1)\sqrt{\pi}}} \alpha_i^{\frac{2n_i+1}{4}}, \quad (12.105)$$

forman un conjunto no ortogonal que puede tener dependencias lineales. A diferencia de los orbitales hidrogenoides, estas funciones tienen pendiente igual a cero en el núcleo y decaen más rápido. Por esta razón, se requieren más funciones que en los casos anteriores. Por otro lado, el cálculo de integrales es más sencillo.

(iv) Una opción que se ha vuelto muy atractiva es el uso de ondas planas (PW, *Plane waves*),

$$|\psi_{\vec{k}}^{PW}\rangle = A_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (12.106)$$

Estas funciones forman un conjunto ortonormal. Por su periodicidad, se usan principalmente en el estudio de sólidos, aunque ya se usan en sistemas atómicos y moleculares. En general, se requieren muchas funciones de este tipo para describir la estructura electrónica de los átomos.

12.7. Un cálculo atómico del helio

Para obtener una aproximación de la función de onda del átomo de helio es necesario tomar un número finito de determinantes,

$$|\psi\rangle \approx \sum_{k=1}^m C_k |D_k\rangle, \quad (12.107)$$

en donde los coeficientes, $\vec{C} \equiv \{C_k\}$, se determinan variacionalmente,

$$\tilde{H}\vec{C} = E\vec{C}, \quad H_{ij} = \langle D_i | \hat{H} | D_j \rangle. \quad (12.108)$$

Si se toman los orbitales hidrogenoides $\{\phi_{1s\alpha}, \phi_{1s\beta}, \phi_{2s\alpha}, \phi_{2s\beta}\}$, se pueden formar los determinantes correspondientes a las configuraciones $1s^2, 1s^1 2s^1$ y $2s^2$. Con las dos primeras configuraciones se obtienen cinco determinantes. Algunas propiedades de estos determinantes se muestran a continuación:

i	$ D_i\rangle$	M_s	S		
1	$ \phi_{1s\alpha}\phi_{1s\beta}\rangle$	0	0	1S_0	
2	$ \phi_{1s\alpha}\phi_{2s\beta}\rangle$	0	...	$ D_2 - D_3\rangle \rightarrow S=0$	1S_0
3	$ \phi_{1s\beta}\phi_{2s\alpha}\rangle$	0	...	$ D_2 + D_3\rangle \rightarrow S=1$	3S_1
4	$ \phi_{1s\alpha}\phi_{2s\alpha}\rangle$	1	1		3S_1
5	$ \phi_{1s\beta}\phi_{2s\beta}\rangle$	-1	1		3S_1

Los determinantes D_2 y D_3 no son funciones propias de \hat{S}^2 . De hecho, en general, un determinante de Slater no es función propia de \hat{S}^2 . Aunque, en este caso, combinaciones lineales de estos determinantes sí lo son.

Como el hamiltoniano no depende del espín,

$$H_{ij} \propto \delta_{M_{S_i}, M_{S_j}}, \quad (12.109)$$

por lo tanto, la matriz del hamiltoniano está formada por bloques,

$$\tilde{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} \end{bmatrix}. \quad (12.110)$$

Las combinaciones del segundo y tercer determinantes sólo se combinarán con otros del mismo espín. Por lo tanto, sólo se llevan a cabo las siguientes combinaciones:

$$\begin{aligned}
|\psi_1\rangle &= C_{11}|D_1\rangle + C_{21}|D_2 - D_3\rangle & {}^1S_0 \\
|\psi_2\rangle &= C_{21}|D_1\rangle + C_{22}|D_2 - D_3\rangle & {}^1S_0' \\
|\psi_3\rangle &= C_{22}|D_2 + D_3\rangle & M_s = 0 \\
|\psi_4\rangle &= |D_4\rangle & {}^3S_1', \quad M_s = 1 \\
|\psi_{54}\rangle &= |D_5\rangle & M_s = -1
\end{aligned} \tag{12.111}$$

Además, como el hamiltoniano no depende del espín, los diferentes miembros de un multiplete son energéticamente equivalentes,

$$E_3 = E_4 = E_5 = H_{44} = H_{55}. \tag{12.112}$$

Así, con las funciones descritas previamente, en la aproximación de Hartree-Fock, $m=1$, Sección 8.2, se tiene que

$$E_{HF}^{He} = \langle D_1 | \hat{H} | D_1 \rangle = -2.75ua, \tag{12.113}$$

en donde

$$|D_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)). \tag{12.114}$$

La interacción de configuraciones con tres determinantes genera una mejor aproximación a la energía del estado basal,

$$E_{CI}^{He} = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = -2.85ua. \tag{12.115}$$

Es importante comentar que en este caso $E_{HF}^{He} = \langle D_1 | \hat{H} | D_1 \rangle = E_{TP}^{He} = \langle \psi_{PI} | \hat{H} | \psi_{PI} \rangle$, ya que, en un singulete de dos electrones aparecen las mismas integrales.

12.8. Las integrales con determinantes de Slater

Al desarrollar las aproximaciones como una combinación de funciones antisimétricas, aparece en forma natural la matriz del operador hamiltoniano, $H_{ij} = \langle D_i | \hat{H} | D_j \rangle$. Por esta razón es importante contar con un procedimiento que permita evaluar brackets con determinantes de Slater.

Un determinante de Slater se puede escribir en la forma

$$|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \cdots \phi_{a_N}(N), \quad (12.116)$$

en donde P representa una permutación del conjunto $(1, 2, \dots, N)$, la suma incluye a las $N!$ permutaciones (a_1, a_2, \dots, a_N) del conjunto $(1, 2, \dots, N)$, y p es la paridad de la permutación (a_1, a_2, \dots, a_N) .

Se dice que un operador \hat{O}_1 es un operador de un cuerpo si éste se puede escribir como una suma de operadores idénticos, en donde cada uno actúa sobre una de las partículas del sistema,

$$\hat{O}_1 \equiv \sum_{i=1}^N \hat{o}(i). \quad (12.117)$$

Por ejemplo, los operadores de energía cinética y de energía potencial núcleo-electrón son operadores de un cuerpo,

$$\hat{T} \equiv \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2, \quad \hat{V}_{ne} \equiv \sum_{i=1}^N \frac{-Zq^2}{r_i}. \quad (12.118)$$

El valor promedio de una propiedad asociada con un operador de un cuerpo, usando un determinante de Slater, se puede calcular en la forma siguiente,

$$\begin{aligned} \langle O_1 \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{P, P'} (-1)^{p+p'} \langle \phi_{a'_1} \cdots \phi_{a'_N} | \hat{o}(i) | \phi_{a_1} \cdots \phi_{a_N} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P, P'} (-1)^{p+p'} \delta_{a'_1 a_1} \cdots \langle \phi_{a'_i} | \hat{o} | \phi_{a_i} \rangle \delta_{a'_N a_N}. \end{aligned} \quad (12.119)$$

Para que un sumando sea diferente de cero es necesario que todas las deltas tengan índices iguales, esto es,

$$a'_1 = a_1, \quad a'_2 = a_2, \quad \dots, \quad a'_N = a_N, \quad (12.120)$$

excepto por a'_i . Dado que ya se han elegido todos los valores excepto uno, a'_i sólo puede ser igual a a_i . Por lo tanto $P = P'$ y

$$\begin{aligned}
\langle O_1 \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_i \sum_p \langle \phi_{a_i} | \hat{O} | \phi_{a_i} \rangle = \frac{1}{N!} \sum_i \sum_{a_i} (N-1)! \langle \phi_{a_i} | \hat{O} | \phi_{a_i} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_k \langle \phi_k | \hat{O} | \phi_k \rangle \\
&= \frac{1}{N} N \sum_k \langle \phi_k | \hat{O} | \phi_k \rangle = \sum_k \langle \phi_k | \hat{O} | \phi_k \rangle
\end{aligned} \quad (12.121)$$

Un operador de dos cuerpos, \hat{O}_2 , está formado por la suma de operadores idénticos que actúan sobre cada una de las parejas de partículas del sistema,

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{O}(i, j). \quad (12.122)$$

Observe que el factor $\frac{1}{2}$ toma en cuenta el conteo doble de las parejas. Por ejemplo, la repulsión electrónica es un operador de dos cuerpos. Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior,

$$\begin{aligned}
\langle O_2 \rangle &= \frac{1}{2} \frac{1}{N!} \sum_{pp'} (-1)^{p+p'} \sum_{ij} \delta_{a'_1, a_1} \dots \langle \phi_{a'_i} \phi_{a'_j} | \hat{O} | \phi_{a_i} \phi_{a_j} \rangle \dots \delta_{a'_N, a_N} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle \phi_k \phi_l | \hat{O} | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_l \phi_k | \hat{O} | \phi_k \phi_l \rangle
\end{aligned} \quad (12.123)$$

12.9. El método de Hartree y Fock

El modelo más sencillo que utiliza una función antisimétrica corresponde al método de Hartree y Fock. En esta aproximación, la función de onda se representa por un determinante de Slater,

$$|\psi\rangle \approx |\psi_{HF}\rangle = |D\rangle. \quad (12.124)$$

Así, el valor promedio de la energía queda expresada como

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \langle D | \hat{H} | D \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{h}^{(hidro)} | \phi_i \rangle + \frac{q^2}{2} \sum_{ij} \left[\langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle \right], \\
&= \sum_i \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij})
\end{aligned} \quad (12.125)$$

en donde las integrales monoeléctricas tienen la forma

$$\varepsilon_i^{(0)} \equiv \langle \phi_i | \hat{h}^{(hidro)} | \phi_i \rangle, \quad (12.126)$$

mientras que ahora aparecen dos tipos de integrales bielectrónicas,

$$J_{ij} \equiv q^2 \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle, \quad K_{ij} \equiv q^2 \left\langle \phi_j \phi_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle. \quad (12.127)$$

A las integrales J_{ij} se les denomina integrales coulombicas y a las K_{ij} se les llama integrales de intercambio. A partir de su definición, se puede concluir que estas integrales son simétricas, $J_{ij} = J_{ji}$, $K_{ij} = K_{ji}$. Observe que la suma doble en la ecuación (12.125) no está restringida, esto se debe a que $K_{ii} = J_{ii}$.

12.9.1. Ecuaciones de Hartree y Fock

Dentro de todos los posibles determinantes de Slater, la mejor aproximación a la función de onda será aquella que tenga la menor energía.

$$E_{HF} = \min_{\substack{\{\phi_i\} \\ \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}}} \langle D | \hat{H} | D \rangle. \quad (12.128)$$

La minimización condicionada, con respecto a ϕ_i^* , se realiza usando el método de los multiplicadores indeterminados y se incluye un multiplicador por cada condición (la ortogonalidad de las funciones monoeléctricas),

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[E_{HF} [\{\phi_k\}] - \sum_{lm} \lambda_{lm} (\langle \phi_l | \phi_m \rangle - \delta_{lm}) \right] \\ &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_l \langle \phi_l^* | \hat{h}^{(hidro)} | \phi_l \rangle + \sum_{lm} \frac{q^2}{2} \langle \phi_l \phi_m | r_{12}^{-1} | \phi_l \phi_m \rangle \right. \\ &\quad \left. - \frac{q^2}{2} \sum_{lm} \langle \phi_l \phi_m | r_{12}^{-1} | \phi_m \phi_l \rangle - \sum_{lm} \lambda_{lm} \langle \phi_l | \phi_m \rangle \right] \\ 0 &= \hat{h}^{(hidro)} \phi_i(\vec{r}) + q^2 \sum_m \int \frac{|\phi_m(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \phi_i(\vec{r}) \\ &\quad - q^2 \sum_m \int \frac{\phi_m^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \phi_m(\vec{r}) - \sum_m \lambda_{im} \phi_m(\vec{r}) \end{aligned} \quad (12.129)$$

En esta expresión aparecen diferentes tipos de operadores,

$$\hat{h}_0 f(\bar{r}) \equiv \hat{h}^{(hidro)} f(\bar{r}), \quad \hat{j}f(r) \equiv q^2 \left(\sum_m \int \frac{|\phi_m(\bar{r}')|^2}{|r-r'|} dr' \right) f(r),$$

$$\hat{k}f(\bar{r}) \equiv q^2 \int \left(\sum_m \frac{\phi_m^*(\bar{r}')\phi_m(r)}{|r-r'|} \right) f(\bar{r}') dr', \quad \hat{F} \equiv \hat{h}_0 + \hat{j} - \hat{k}. \quad (12.130)$$

El operador hidrogenoide \hat{h}_0 es un operador diferencial, \hat{j} es un operador multiplicativo y \hat{k} es un operador integral. Al operador \hat{F} se le denomina operador de Fock. Así, las ecuaciones variacionales toman una misma forma,

$$\hat{F}|\phi_i\rangle = (\hat{h} + \hat{j} - \hat{k})|\phi_i\rangle = \sum_l \lambda_{il} |\phi_l\rangle. \quad (12.131)$$

Observe que el operador de Fock depende de los orbitales (ϕ_k), por lo que estas ecuaciones se resuelven por aproximaciones sucesivas (procedimiento SCF).

Las ecuaciones variacionales tienen semejanza con las ecuaciones de valores propios, pero no son de este tipo. Por este motivo, se busca una forma de transformarlas. Considere la siguiente transformación de los orbitales,

$$|\phi'_i\rangle = \sum_l U_{il} |\phi_l\rangle, \quad (12.132)$$

en donde los coeficientes pueden agruparse en una matriz, \tilde{U} . Si se elige una transformación unitaria,

$$\tilde{U}(\tilde{U}^*)^T = (\tilde{U}^*)^T \tilde{U} = \tilde{I}, \quad (12.133)$$

en donde $\tilde{U}^{-1} = \tilde{U}^{T*}$. Entonces, los coeficientes de la matriz unitaria satisfacen las condiciones

$$\delta_{ij} = \sum_l U_{il} U_{jl}^* = \sum_m U_{mi}^* U_{mj}. \quad (12.134)$$

Además, la transformación inversa queda en la forma

$$|\phi_l\rangle = \sum_i U_{li}^* |\phi'_i\rangle. \quad (12.135)$$

Aplicando esta transformación a las ecuaciones variacionales, se llega a

$$\left| \hat{F}' \phi'_n \right\rangle = \sum_l \lambda'_{nl} \left| \phi'_l \right\rangle, \quad (12.136)$$

en donde

$$\lambda'_{nl} = \sum_{im} U_{ni} \lambda_{im} U_{ml}^{T*}, \quad \tilde{\Lambda}' \equiv \tilde{U} \tilde{\Lambda} \tilde{U}'. \quad (12.137)$$

Si se elige a la matriz \tilde{U} como la transformación que diagonaliza a la matriz $\tilde{\Lambda}$, entonces

$\lambda'_{il} = \delta_{il} \varepsilon_i$, y se obtiene un conjunto de ecuaciones de valores propios,

$$\hat{F}' \left| \phi'_i \right\rangle = \varepsilon_i \left| \phi'_i \right\rangle. \quad (12.138)$$

A estas ecuaciones se le conoce como las ecuaciones canónicas de Hartree y Fock (o ecuaciones de Hartree y Fock) que normalmente se escriben en la forma

$$\hat{F} \phi_i^{HF} = \varepsilon_i^{HF} \phi_i^{HF}, \quad (12.139)$$

en donde el operador de Fock se calcula con los orbitales canónicos, $\left| \phi_i^{HF} \right\rangle = \left| \phi'_i \right\rangle$.

La proyección de las ecuaciones de Hartree y Fock sobre el bra $\left\langle \phi_i \right|$ conduce a una relación entre los valores propios y las integrales mono- y bielectrónicas,

$$\varepsilon_i^{HF} = \varepsilon_i^{(0)} + \sum_l (J_{li} - K_{li}). \quad (12.140)$$

Por lo tanto, la energía del método de Hartree y Fock se puede escribir en varias formas equivalentes,

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_i \varepsilon_i^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i \varepsilon_i^{HF} - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i (\varepsilon_i^{(0)} + \varepsilon_i^{HF}) \end{aligned} \quad (12.141)$$

Y, al igual que en el método de Hartree, se cumple con el teorema de Koopmans,

$$I_k \approx -\varepsilon_k^{HF}. \quad (12.142)$$

En la mayoría de los casos, la solución de las ecuaciones de Hartree y Fock produce una gran cantidad de orbitales. Los orbitales ocupados se utilizan para construir la función de Hartree y Fock, pero los orbitales adicionales (orbitales desocupados) se pueden usar para formar los otros determinantes que se necesitan para el cálculo de una interacción de configuraciones.