

Estructura de la materia 3

TEMA 4.

ATOMOS CON MUCHOS ELECTRONES. HARTREE FOCK Y LA TABLA PERIODICA

J. E. Miraglia

Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Universidad de Buenos Aires. Argentina.

(Dated: January 18, 2018)

Abstract

HARTREE FOCK Determinantes de Slater. Propiedades. Reglas para tratar operadores de 1 y 2 partículas. **ECUACIONES DE HARTREE FOCK.** Uso del principio variacional. Potencial directo y de exchange. Energía total. La aproximación de Hartree. Hartree Fock y la matriz densidad. Energía total. Regla de Hund. Energía de correlación.. **CALCULOS.** Bases de Slater, gaussianas y numéricas. **TRES TEOREMAS DE INTERES.** Teorema de Koopmann. Teorema de Hellmann-Feynman. Teorema del Virial.. **LA TABLA PERIODICA.** Llenado de ns. Llenado de np. Llenado de nd y sus complicaciones. Tablas de interés. **PSEUDO POTENCIALES.** como se construye un pseudopotencial.

MATERIAL ADICIONAL.

AFFINITY, ELECTRONEGATIVIDAD, HARDNESS

Falta, dar mas CL.. español, acentos las figuras y las referencias. Incluir pseudo potenciales ultrasoft?.

PACS numbers:

I. HARTREE FOCK

A. Determinantes de Slater. Propiedades

Comencemos considerando un átomo multielectrónico (pero el método vale para cualquier sistema; moléculas, clusters, o sólidos)

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

donde como es usual

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_j \text{ es la posición del electrón } j \text{ con respecto al núcleo} \\ \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \text{ es la posición del electrón } i \text{ con respecto al } j, \\ Z \text{ es la carga nuclear puntual y de masa infinita.} \end{array} \right. \quad (2)$$

Para justificar Hartree Fock, siempre se recurre al argumento de Hartree (1957). Dice: tomemos el caso del Fe que tiene 26 electrones o sea 26×3 (x,y,z)=78 variables. Si hiciésemos una tabla de valores de datos con, digamos, 10 puntos por dimensión. tendríamos una tabla de 10^{78} números. Si guardásemos cada número en un átomo, requeriríamos tantos átomos como los hay en el universo!.

Tomemos como solución aproximada: el determinante de Slater, que satisface por definición el principio de Pauli,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(1) & \phi_\beta(1) & \dots & \phi_\nu(1) \\ \phi_\alpha(2) & \phi_\beta(2) & \dots & \phi_\nu(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_\alpha(n) & \phi_\beta(n) & \dots & \phi_\nu(n) \end{vmatrix} \quad (3)$$

$$= \Phi_{\alpha,\beta,\dots,\nu}(1, 2, \dots, n), \quad \text{lo notaremos,} \quad (4)$$

$$\Phi = [\alpha, \beta, \dots, \nu] \quad \text{determinante de Slater.} \quad (5)$$

Por ser un determinante de Slater vale

$$\Phi = [\alpha, \beta, \dots, \lambda, \dots, \nu] = -[\beta, \alpha, \dots, \lambda, \dots, \nu]. \quad (6)$$

Uso el *underline* para resaltar la operación. Hay varias notaciones

$$\phi_\lambda(1) = \phi_{n_\lambda, l_\lambda, m_\lambda}(\vec{r}_1) \uparrow_1 = \phi_{n_\lambda, l_\lambda, m_\lambda}(\vec{r}_1) \sigma_\lambda = \phi_\lambda(\vec{q}_1) = \phi_\lambda(\vec{1}) \quad (7)$$

$$\sigma_\lambda = \uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \chi_{1/2, 1/2} \quad \text{spin up} \quad [\text{ó } \alpha, (\text{no confundir})] \quad (8)$$

$$\sigma_\lambda = \downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \chi_{1/2, -1/2} \quad \text{spin down} \quad [\text{ó } \beta (\text{no confundir})] \quad (9)$$

se supone que están normalizados, o sea

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int d\vec{q} \phi_\alpha^*(\vec{q}) \phi_\beta(\vec{q}) = \int d\vec{1} \phi_\alpha^*(\vec{1}) \phi_\beta(\vec{1}) \quad (10)$$

$$= \int d\vec{r} \phi_\alpha^*(\vec{r}) \phi_\beta(\vec{r}) \quad (\sigma_\alpha^\dagger \cdot \sigma_\beta) = \delta_{\alpha, \beta} \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\beta}, \quad (11)$$

(Se usa gralmente \vec{q} , porque queda feo poner $\langle \alpha | \beta \rangle = \int d\vec{1} \phi_\alpha^*(\vec{1}) \phi_\beta(\vec{1})$, aunque se usa)-
Para trabajar con determinantes de Slaters es conveniente reescribir el Hamiltonino así

$$H = \sum_{i=1}^N f(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{i \neq j} g(i, j), \quad (12)$$

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \quad \text{single particle operator}, \quad (13)$$

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{two-particle operator}. \quad (14)$$

Siguiendo a W. Johnson, nos conviene introducir 8 reglas para el manejo de los determinantes, **pero solo usaremos aquí las reglas 3 y 7** (las otras se aplican cuando se usa CI). Cada uno tiene diferentes diagramas de Feynman. (ver por ejemplo Lindgren and Morrison, pag 109 y 110)

Regla 0

Si vale $\langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$, donde se entiende que $\phi_\alpha = \phi_\alpha(\vec{q})$ incluye variables espaciales y de spin. Entonces vale que

$$\langle \alpha, \beta, \dots \nu \rangle [\alpha, \beta, \dots \nu] = 1. \quad (15)$$

Regla 1

$$\langle \underline{\alpha}, \beta, \gamma, \dots \nu \rangle \left[\sum_{i=1}^N f(i) \right] [\alpha', \beta', \gamma, \dots \nu] = 0. \quad (16)$$

Si $\alpha \neq \alpha'$ y $\beta \neq \beta'$. O sea -al menos- dos índices son distintos.

Regla 2

$$\langle \underline{\alpha}, \beta, \dots, \nu \rangle \left[\sum_{i=1}^n f(i) \right] [\underline{\alpha}', \beta, \dots, \nu] = \langle \alpha | f(i) | \alpha' \rangle = f_{\alpha, \alpha'}. \quad (17)$$

Si $\alpha \neq \alpha'$. O sea solo un índice es distinto.

Regla 3

$$\begin{aligned} \langle \alpha, \beta, \dots, \nu \rangle \left[\sum_{i=1}^N f(i) \right] [\alpha, \beta, \dots, \nu] &= \langle \alpha | f(i) | \alpha \rangle + \dots + \langle \nu | f(i) | \nu \rangle, \\ &= \sum_{\lambda=\alpha\beta\dots}^{\nu} \langle \lambda | f(i) | \lambda \rangle = \sum_{\lambda=\alpha\beta\dots}^{\nu} f_{\lambda, \lambda}. \end{aligned} \quad (18)$$

O sea todos los índices son iguales.

Regla 4

$$\langle \underline{\alpha}, \underline{\beta}, \underline{\gamma}, \delta, \dots, \nu \rangle \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n g(i, j) \right] [\underline{\alpha}', \underline{\beta}', \underline{\gamma}', \delta, \dots, \nu] = 0. \quad (19)$$

Si $\alpha \neq \alpha'$, $\beta \neq \beta'$ y $\gamma \neq \gamma'$. O sea -al menos- tres índices son distintos.

Regla 5

$$\langle \underline{\alpha}, \underline{\beta}, \underline{\gamma}, \dots, \nu \rangle \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n g(i, j) \right] [\underline{\alpha}', \underline{\beta}', \underline{\gamma}, \dots, \nu], \quad (20)$$

$$= \langle \underline{\alpha}, \underline{\beta} | g(i, j) | \alpha', \beta' \rangle - \langle \underline{\beta}, \underline{\alpha} | g(i, j) | \alpha', \beta' \rangle. \quad (21)$$

Si $\alpha \neq \alpha'$ y $\beta \neq \beta'$. O sea dos índices son distintos.

Regla 6

$$\langle \underline{\alpha}, \underline{\beta}, \underline{\gamma}, \dots, \nu \rangle \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n g(i, j) \right] [\underline{\alpha}', \underline{\beta}, \underline{\gamma}, \dots, \nu], \quad (22)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda=\alpha\beta\dots}^{\nu} \langle \underline{\alpha}, \lambda | g(i, j) | \alpha', \lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \underline{\lambda}, \underline{\alpha} | g(i, j) | \alpha', \lambda \rangle. \quad (23)$$

Si $\alpha \neq \alpha'$. O sea un solo índices es distinto.

Regla 7

$$\langle \alpha, \beta, \gamma, \dots, \nu \rangle \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n g(i, j) \right] [\alpha, \beta, \gamma, \dots, \nu], \quad (24)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda' = \alpha\beta\dots / \lambda' \neq \lambda}^{\nu} \sum_{\lambda = \alpha\beta\dots}^{\nu} [\langle \lambda', \lambda | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle - \langle \lambda, \lambda' | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle]. \quad (25)$$

para el caso de $\lambda = \lambda'$, se cancelan, se puede poner también

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda' = \alpha\beta\dots}^{\nu} \sum_{\lambda = \alpha\beta\dots}^{\nu} [\langle \lambda', \lambda | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle - \langle \lambda, \lambda' | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle] \quad (26)$$

Volveremos sobre este tema con las formas alternativas dadas en Eq.(32) o (34). Las integrales de interés son aquí

$$\langle \alpha | f(1) | \beta \rangle = \int d\vec{1} \phi_{\alpha}^*(\vec{1}) f(\vec{1}) \phi_{\beta}(\vec{1}), \quad y \quad (27)$$

$$\langle \alpha, \beta | g(1, 2) | \gamma, \delta \rangle = \int d\vec{1} d\vec{2} \phi_{\alpha}^*(\vec{1}) \phi_{\beta}(\vec{2}) g(\vec{1}, \vec{2}) \phi_{\gamma}^*(\vec{1}) \phi_{\delta}(\vec{2}) \quad (28)$$

que usaremos luego

II. ECUACIONES DE HARTREE FOCK

Ahora si estamos en condiciones de calcular el valor medio de la energía del estado en Hartree Fock. Su demostración es la mas larga del curso, pero Hartree Fock lo merece.

Comenzemos con $E(\Phi) = E_{\Phi} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ con H dado por (1) y Φ por el determinante (3). Hasta ahora, ni Φ es autofunción de H ni E_{Φ} es la autoenergía. Estamos siguiendo el mismo camino del Helio. Usando las reglas 3 y 7 tenemos

$$E_{\Phi} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \alpha, \beta, \dots, \nu \rangle H[\alpha, \beta, \dots, \nu], \quad (29)$$

$$= \langle \alpha, \beta, \dots, \nu \rangle \left[\sum_{i=1}^n f(i) \right] [\alpha, \beta, \dots, \nu] + \frac{1}{2} \langle \alpha, \beta, \dots, \nu \rangle \left[\sum_{i \neq j}^n g(i, j) \right] [\alpha, \beta, \dots, \nu] \quad (30)$$

$$= \sum_{\lambda = \alpha\beta\dots}^{\nu} \langle \lambda | f(i) | \lambda \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda}^{\nu} [\langle \lambda', \lambda | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle - \langle \lambda, \lambda' | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle], \quad (31)$$

donde hemos llamado por simplicidad

$$\sum_{\lambda' \neq \lambda}^{\nu} = \sum_{\lambda' = \alpha\beta\dots}^{\nu} \sum_{\lambda = \alpha\beta\dots / \lambda \neq \lambda'}^{\nu}, \quad (32)$$

Aquí hay un punto muy importante que tenemos que recordar y que nos facilitará la notación: para el caso de $\lambda' = \lambda$ tenemos

$$\langle \lambda', \lambda | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle \Big|_{\lambda' = \lambda} = \langle \lambda, \lambda' | g(i, j) | \lambda', \lambda \rangle \Big|_{\lambda' = \lambda} = \langle \lambda, \lambda | g(i, j) | \lambda, \lambda \rangle \quad (33)$$

con lo cual podemos escribir (32) o indistintamente así

$$\sum_{\lambda', \lambda}^{\nu} = \sum_{\lambda' = \alpha\beta..}^{\nu} \sum_{\lambda = \alpha\beta..}^{\nu}, \quad (34)$$

donde hemos incluido el caso artificial: $\lambda' = \lambda$ en la sumatoria con la certeza que se cancelan.

Cuando se trabaja con el potencial de Hartree tradicional se usa (32), pero para la DFT se usa (34). Nos queda entonces

$$E_{\Phi} = \sum_{\lambda = \alpha\beta..}^{\nu} \langle \lambda | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} | \lambda \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda', \lambda}^{\nu} \langle \lambda', \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda', \lambda}^{\nu} \langle \lambda, \lambda' | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle, \quad (35)$$

donde hemos escrito explícitamente $f(i)$ y $g(i, j)$ en representación posición. Se suele escribir así

$$E_{\Phi} = \sum_{\lambda = \alpha\beta..}^{\nu} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda', \lambda}^{\nu} (J_{\lambda, \lambda'} - K_{\lambda, \lambda'}), \quad (36)$$

$$= \sum_{\lambda = \alpha\beta..}^{\nu} \left[I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda, \lambda'} - K_{\lambda, \lambda'}) \right], \quad (37)$$

$$\equiv \sum_{\lambda = \alpha\beta..}^{\nu} E_{\lambda}, \quad (38)$$

donde

$$I_{\lambda} = \langle \lambda | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} | \lambda \rangle = \int d\vec{q} \phi_{\lambda}^*(\vec{q}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right] \phi_{\lambda}(\vec{q}), \quad (39)$$

$$\phi_{\lambda}(\vec{q}) = \phi_{\lambda}(\vec{r}) \sigma_{\lambda}, \quad \text{como } \sigma_{\lambda}^{\dagger} \cdot \sigma_{\lambda} = 1, \quad \text{entonces,} \quad (40)$$

$$I_{\lambda} = \int d\vec{r} \phi_{\lambda}^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right] \phi_{\lambda}(\vec{r}). \quad (41)$$

Los elementos de matriz que siguen son: el **directo**

$$J_{\lambda, \lambda'} = \langle \lambda', \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle = \int \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \phi_{\lambda'}^*(\vec{q}_1) \phi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda'}(\vec{q}_1) \phi_{\lambda}(\vec{q}_2), \quad (42)$$

$$= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1) \phi_{\lambda'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \phi_{\lambda}(\vec{r}_2), \quad (43)$$

donde usamos $(\sigma_{\lambda'}^\dagger \cdot \sigma_{\lambda'}) (\sigma_\lambda^\dagger \cdot \sigma_\lambda) = 1$. El de **intercambio** es

$$K_{\lambda,\lambda'} = \langle \lambda, \lambda' | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle = \int \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \phi_\lambda^*(\vec{q}_1) \phi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda'}(\vec{q}_1) \phi_\lambda(\vec{q}_2) \quad (44)$$

$$= \underbrace{(\sigma_{\lambda'}^\dagger \cdot \sigma_\lambda)^2}_{\delta_{\sigma_\lambda \sigma_{\lambda'}}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\lambda^*(\vec{r}_1) \phi_{\lambda'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_2). \quad (45)$$

y obviamente $J_{\lambda,\lambda'} = J_{\lambda',\lambda}$ y $K_{\lambda,\lambda'} = K_{\lambda',\lambda}$. Recordemos una vez más que $J_{\lambda,\lambda} = K_{\lambda,\lambda}$. Nada hasta ahora fue dicho sobre la forma explícita ϕ_λ . Las integrales $J_{\lambda,\lambda'}$, $J_{\lambda,\lambda'}$, y $K_{\lambda,\lambda'}$ son las herederas de las I , J , y K que vimos en caso del Helio y cumplen los mismos roles.

A. Uso del principio variacional

Ahora pasamos al principio variacional y tomamos a $E_\Phi = E(\phi_\lambda)$ como un funcional a ser optimizado (ver Apéndice en las Notas de DFT, sobre como derivar funcionales). Y lo vamos a hacer variacional respecto a cualquier de las funciones pero de modo tal que deje **normalizada** la función de onda. A tal efecto se recurre a los multiplicadores de Lagrange $\varepsilon_{\lambda,\lambda'}$ así

$$\mathcal{E}(\Phi) = E_\Phi - \sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'} [\langle \lambda | \lambda' \rangle - \delta_{\lambda,\lambda'}], \quad (46)$$

Como lo pide el ppio variacional, hagamos una variación e igualemos a zero

$$\delta \mathcal{E}(\Phi) = \delta E_\Phi - \sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'} \delta \langle \lambda | \lambda' \rangle = 0, \quad \text{con}, \quad (47)$$

$$\delta E_\Phi = \delta \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \left[I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}) \right]. \quad (48)$$

Notesé que, como habíamos anticipado cuando tratamos el helio, ahora hay no solo integrales del tipo I y J sino también del tipo K . Como es usual voy a trabajar variando un estado particular -digamos λ_0 - del conjunto de λ , notemoslo como $\delta_{\lambda_0} |\lambda_0\rangle$ y voy a suponer (como casi siempre ocurre) que hay otra ecuación para el $\delta_{\lambda_0} |\lambda_0\rangle = |\delta\lambda_0\rangle$ que resulta ser gralmente la ecuación compleja conjugada. Llamo δ_{λ_0} al operador

$$\delta_{\lambda_0} \langle \lambda, \dots | = \delta_{\lambda,\lambda_0} \delta_\lambda \langle \lambda, \dots | = \delta_{\lambda,\lambda_0} \langle \delta\lambda_0 \dots |. \quad (49)$$

y $\delta_{\lambda,\lambda_0}$ es la delta de Kronecker. Operando término a término

$$\delta_{\lambda_0} \sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'} \langle \lambda | \lambda' \rangle = \sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda,\lambda_0} \langle \delta \lambda_0 | \lambda' \rangle = \sum_{\lambda'} \varepsilon_{\lambda_0,\lambda'} \langle \delta \lambda_0 | \lambda' \rangle, \quad (50)$$

$$\delta_{\lambda_0} \sum_{\lambda} I_{\lambda} = \sum_{\lambda} \delta_{\lambda,\lambda_0} \langle \delta \lambda_0 | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} | \lambda \rangle = \langle \delta \lambda_0 | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} | \lambda_0 \rangle, \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \delta_{\lambda_0} \sum_{\lambda,\lambda'} J_{\lambda,\lambda'} &= \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda',\lambda_0} \langle \delta \lambda_0, \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle + \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda,\lambda_0} \underbrace{\langle \lambda', \delta \lambda_0 | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle}_{\langle \delta \lambda_0, \lambda' | \frac{1}{r_{12}} | \lambda_0, \lambda' \rangle !} \\ &= 2 \sum_{\lambda} \langle \delta \lambda_0, \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda_0, \lambda \rangle, \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \delta_{\lambda_0} \sum_{\lambda,\lambda'} K_{\lambda,\lambda'} &= \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda,\lambda_0} \langle \delta \lambda_0, \lambda' | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle + \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda',\lambda_0} \underbrace{\langle \lambda, \delta \lambda_0 | \frac{1}{r_{12}} | \lambda', \lambda \rangle}_{\langle \delta \lambda_0, \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda, \lambda' \rangle !} \\ &= 2 \sum_{\lambda} \langle \delta \lambda_0, \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda, \lambda_0 \rangle, \end{aligned} \quad (53)$$

Si ahora juntamos todo

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}(\Phi) = 0 &= \langle \delta \lambda_0 | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} | \lambda_0 \rangle + \sum_{\lambda} \langle \delta \lambda_0, \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda_0, \lambda \rangle \\ &\quad - \sum_{\lambda} \langle \delta \lambda_0, \lambda | \frac{1}{r_{12}} | \lambda, \lambda_0 \rangle - \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda_0,\lambda} \langle \delta \lambda_0 | \lambda \rangle \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \int d\vec{q} \frac{\delta \phi_{\lambda_0}^*(\vec{q})}{\delta \phi_{\lambda_0}(\vec{q})} \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right] \phi_{\lambda_0}(\vec{q}) \\ &\quad + \sum_{\lambda} \int \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \frac{\delta \phi_{\lambda_0}^*(\vec{q}_1)}{\delta \phi_{\lambda_0}(\vec{q}_1)} \phi_{\lambda}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda_0}(\vec{q}_1) \phi_{\lambda}(\vec{q}_2) \\ &\quad - \sum_{\lambda} \int \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \frac{\delta \phi_{\lambda_0}^*(\vec{q}_1)}{\delta \phi_{\lambda_0}(\vec{q}_1)} \phi_{\lambda}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\vec{q}_1) \phi_{\lambda_0}(\vec{q}_2) \\ &\quad - \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda_0,\lambda} \int d\vec{q} \frac{\delta \phi_{\lambda_0}^*(\vec{q})}{\delta \phi_{\lambda_0}(\vec{q})} \phi_{\lambda}(\vec{q}), \end{aligned} \quad (55)$$

Sacando factor común $\delta \phi_{\lambda_0}^*$

$$\begin{aligned}
0 = \int d\vec{q}_1 \frac{\delta\phi_{\lambda_0}^*(\vec{q}_1)}{\delta\phi_{\lambda_0}(\vec{q}_1)} & \left\{ \left[-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{Z}{r_1} \right] \phi_{\lambda_0}(\vec{q}_1) \right. \\
& + \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \phi_{\lambda}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\vec{q}_2) \phi_{\lambda_0}(\vec{q}_1) \\
& - \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \phi_{\lambda}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda_0}(\vec{q}_2) \phi_{\lambda}(\vec{q}_1) \\
& \left. - \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda_0, \lambda} \phi_{\lambda}(\vec{q}_1) \right\}. \tag{56}
\end{aligned}$$

Lo cual es obvio que se debe anular el término entre {...}. Esto es así para cada λ_0 . Re-llamando ahora $\lambda_0 \rightarrow \lambda$ y $\lambda \rightarrow \lambda'$ queda

$$\begin{aligned}
\sum_{\lambda'} \varepsilon_{\lambda, \lambda'} \phi_{\lambda'}(\vec{q}_1) & = \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \phi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda'}(\vec{q}_2) \right] \phi_{\lambda}(\vec{q}_1) \\
& - \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \phi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(\vec{q}_2) \phi_{\lambda'}(\vec{q}_1) \tag{57}
\end{aligned}$$

Ahora podemos diagonalizar que consiste en hacer una rotación unitaria. La autofunción rotada ψ_{λ} satisface

$$\psi_{\lambda} = \sum_{\mu} u_{\lambda\mu} \phi_{\mu}, \quad \lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu, \quad \text{con la condición de unitariedad} \tag{58}$$

$$\langle \psi_{\lambda} | \psi_{\lambda'} \rangle = \delta_{\lambda, \lambda'} = \sum_{\mu, \mu'} u_{\lambda\mu}^* u_{\lambda'\mu'} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\mu'} \rangle \tag{59}$$

y obtenemos los parámetros $u_{\lambda\mu}$ tal que diagonalizan $\varepsilon_{\lambda, \lambda'}$. En otras palabras, sea ε_{λ} el autovalor y ψ_{λ} el autovector, puedo escribir

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) & = \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{q}_2) \right] \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) \\
& - \sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(\vec{q}_2) \psi_{\lambda'}(\vec{q}_1). \tag{60}
\end{aligned}$$

y esta es la famosa ecuación de **Hartree Fock**.

B. Potencial directo y de intercambio

Es conveniente escribirla como

$$\varepsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) = \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + V^d(r_1) - \hat{V}^x(\vec{q}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{q}_1), \tag{61}$$

donde

$$V^d(\vec{q}_1) = \sum_{\lambda'} V_{\lambda'}^d(\vec{r}_1) = \sum_{\lambda'} \int d\vec{r}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_2) = V^d(\vec{r}_1), \quad (62)$$

$$\widehat{V}^x(\vec{q}_1) \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) = \sum_{\lambda'} \psi_{\lambda'}(\vec{q}_1) \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(\vec{q}_2) \quad (63)$$

$$= \sum_{\lambda'} \sigma_{\lambda'} \underbrace{(\sigma_{\lambda'}^\dagger \cdot \sigma_{\lambda})}_{\delta_{\sigma_{\lambda'} \sigma_{\lambda}}} \left(\int d\vec{r}' \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(\vec{r}_2) \right) \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1), \quad (64)$$

$V^d(r_1)$ representa el potencial culombiano local creado por los otros electrones, mientras que $\widehat{V}^x(\vec{q})$ es un **operador** (ó **término**, acá no tengo derecho a llamarle potencial) que tiene en cuenta la contribución debido al exchange con los otros electrones del cual no se puede eliminar el spin facilmente. Es obvio ver que

$$V_{\lambda}^d(\vec{q}_1) \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) = \widehat{V}_{\lambda}^x(\vec{q}_1) \psi_{\lambda}(\vec{q}_1), \quad (65)$$

con lo cual podemos incluir -o no- en (62)-(64) en la $\sum_{\lambda'}$ el caso en que $\lambda = \lambda'$ ya que se cancelan, tal cual lo habíamos adelantado en (32) y (34).

C. Energía total

Usando las funciones de HF La energía total en HF esta dada por (37)

$$E_{HF} = \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \left[I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}) \right] \quad (66)$$

donde ahora I_{λ} , $J_{\lambda,\lambda'}$ y $K_{\lambda,\lambda'}$ ya estan calculada con los orbitales de HF ψ_{λ} . o sea

$$I_{\lambda} = \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}), \quad (67)$$

$$J_{\lambda\lambda'} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1) \psi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \psi_{\lambda}(\vec{r}_2), \quad (68)$$

$$K_{\lambda\lambda'} = \delta_{\sigma_{\lambda} \sigma_{\lambda'}} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{\lambda}^*(\vec{r}_1) \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \psi_{\lambda}(\vec{r}_2). \quad (69)$$

Por otro lado premultiplicando (60) por ψ_{λ} y sumando sobre λ , tenemos

$$\sum_{\lambda}^{\nu} \varepsilon_{\lambda} = \sum_{\lambda}^{\nu} \left[I_{\lambda} + \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}) \right], \quad (70)$$

entonces podemos escribir la energía total en HF así

$$E_{HF} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{\lambda}^{\nu} \left[\varepsilon_{\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda, \lambda'} - K_{\lambda, \lambda'}) \right] \quad (71)$$

Este último sumando corrige el *double counting* de la interacción e-e. **Conclusion.** La energía total no es la suma de las energías individuales de cada orbital, $\sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}$, ya que la interacción mutua e-e es tomada dos veces en el cálculo del orbital ψ_{λ} y en $\psi_{\lambda'}$. Por lo tanto para obtener la energía total E_{HF} debe restarse una de ellas.

Ejemplo. Neon (uso Bunge)

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda}^{\nu} \varepsilon_{\lambda} &= 6\varepsilon_{2p} + 2\varepsilon_{2s} + 2\varepsilon_{1s} = \\ &= 6(-0.850410) + 2(-1.930391) + 2(-32.772442) \\ &= -74.50 \text{ a.u.} \\ \sum_{\lambda'}^N J_{\lambda, \lambda'} &= 132.79 \text{ (a partir del programa de W Johnson)} \\ \sum_{\lambda'}^N K_{\lambda, \lambda'} &= 24.6 \text{ (a partir del programa de W Johnson)} \\ RHS &= -74.50 - \frac{1}{2}(132.79 - 24.60) = -128.55 \text{ a.u.} \\ E_{HF} &= -128.54 \text{ a.u. (ok con Bunge)} \end{aligned}$$

Aprovecho para hacer notar la importancia del término de exchange, aquí tenemos $(24.6/2)/128 \sim 10\%$. No es despreciable!!!!

D. Aproximation de Hartree

Si en la $\sum_{\lambda'}$ **no incluimos** el caso en que $\lambda = \lambda'$ en el términos J , o sea

$$V_{-\lambda}^d(\vec{r}) = \sum_{\lambda' \neq \lambda} V_{\lambda'}^d(\vec{r}), \quad (72)$$

($V_{-\lambda}^d$ implica que **no** tenemos en cuenta el estado λ en la densidad) y además despreciamos **todo** el término de exchange K , la expresión (61) se reduce a la **ecuación de Hartree**, o sea

$$\varepsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\vec{r}) = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) + V_{-\lambda}^d(r) \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad (73)$$

Si en la $\sum_{\lambda'}$ hubiésemos **incluído** el caso $\lambda = \lambda'$, en este caso el directo incluye la densidad **total** y por lo tanto no se podría haber despreciado en el de exchange!, ya que balancea el término λ .

E. Hartree Fock y la matriz densidad

Vamos a conectar HF con la matriz densidad. Recordemos de cuántica que se definía el operador densidad

$$\hat{n} = \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|, \quad (74)$$

Los elementos son la **matriz densidad**

$$n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \langle \vec{q}_1 | \hat{n} | \vec{q}_2 \rangle = \langle \vec{q}_1 | \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}| | \vec{q}_2 \rangle \quad (75)$$

$$= \sum_{\lambda} \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) \psi_{\lambda}^*(\vec{q}_2) \quad (76)$$

El operador \hat{n} es idempotent, o sea que vale

$$\begin{aligned} \hat{n}^2 &= (\sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|) (\sum_{\lambda'} |\psi_{\lambda'}\rangle \langle \psi_{\lambda'}|) \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} |\psi_{\lambda}\rangle \delta_{\lambda\lambda'} \langle \psi_{\lambda'}| = \hat{n} \end{aligned} \quad (77)$$

y por lo tanto vale la siguiente expresion

$$\int d\vec{q}_1 n(\vec{q}, \vec{q}_1) n(\vec{q}_1, \vec{q}) = n(\vec{q}, \vec{q}) = n(\vec{q}), \quad \text{luego} \quad (78)$$

$$\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\vec{q}_1 n(\vec{q}, \vec{q}_1) n(\vec{q}_1, \vec{q}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} n(\vec{q}) = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r) = n(r), \quad (79)$$

Para los casos de capas cerradas

$$n_{\uparrow}(\vec{r}) = n_{\downarrow}(\vec{r}) = \frac{1}{2} n(\vec{r}) \quad (80)$$

y se denomina *spin restricted*; de lo contrario *spin unrestricted*.

Ahora estamos en condiciones de escribir el potencial directo en forma más compacta

$$V^d(r_1) = \sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{q}_2) = \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} = V^d(n|\vec{r}_1) \quad (81)$$

y el término (integral) de exchange, en la que no se puede eliminar el spin facilmente

$$\widehat{V}_\lambda^x(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1) = \sum_{\lambda'} \psi_{\lambda'}(\vec{q}_1) \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\lambda(\vec{q}_2) \quad (82)$$

$$= \int d\vec{q}_2 n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\lambda(\vec{q}_2) . \quad (83)$$

La ecuación de **Hartree Fock** queda entonces

$$\varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\vec{q}) = H_\lambda^{HF} \psi_\lambda(\vec{q}) \quad (84)$$

$$\varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\vec{q}) = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) + V^d(n|r) - \widehat{V}_\lambda^x(q) \right] \psi_\lambda(\vec{q}). \quad (85)$$

Premultiplicando por $\psi_\lambda^*(\vec{q})$ e integrando en \vec{q} , resulta nuevamente

$$\varepsilon_\lambda = I_\lambda + \sum_{\lambda'}^\nu (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}). \quad (86)$$

pero ahora

$$K_{\lambda,\lambda'} = K_\lambda = \int d\vec{q}_1 \psi_\lambda^*(\vec{q}_1) \overbrace{\int d\vec{q}_2 n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\lambda(\vec{q}_2)}^{\widehat{V}_\lambda^x(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1)} \quad (87)$$

Sumando sobre λ

$$K = \sum_{\lambda'}^\nu K_\lambda = \int d\vec{q}_1 \int d\vec{q}_2 n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \sum_{\lambda'}^\nu \psi_\lambda(\vec{q}_2) \psi_\lambda^*(\vec{q}_1) \quad (88)$$

$$= \int \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} n(\vec{q}_2, \vec{q}_1) \quad (89)$$

donde hemos usado (76)

Hay muchas aproximaciones que nos lleva a reducir el termino de exchange a un potencial (lo veremos en Thomas Fermi y DFT)

$$\widehat{V}_\lambda^x(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1) \approx V^x(n|\vec{r}_1)\psi_\lambda(\vec{r}_1), \quad (90)$$

con lo cual Hartree Fock se podría aproximar como

$$\varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\vec{q}) = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) + V^d(n|r) - V^x(n|q) \right] \psi_\lambda(\vec{q}). \quad (91)$$

Esto intenta la DFT

F. Regla de Hund

Dada la configuración electrónica $(n_1 l_1)^{k_1} (n_2 l_2)^{k_2} \dots$, se pueden determinar los diferentes términos espectroscópicos. La notación más popular es la de Russell-Saunders $^{2S+1}L_J$.

La regla de Hund es una regla empírica (equivalente al llenado de un colectivo) y predice el término de más baja energía (más estable). Dice:

1- El término con más grande valor posible de S para una dada configuración tiene la más baja energía (recordar el He: el triplete $S = 3$ tenía más baja energía que el singlete $S = 1$)

La energía de los otros términos incrementa a medida que S disminuye

2- Para un dado valor de S , el término que tenga el máximo valor posible de L , tiene la más baja energía.

3- La predicción de también J máximo es dudosa.

En la práctica vamos a construir toda la tabla periódica, con sus correspondientes configuraciones electrónicas, y términos espectroscópicos fundamentales y su verificación (o no) con los experimentos

Una observación. Tengamos en cuenta que inmediatamente al estado fundamental atómico hay otro que puede estar muy cerca y que coexisten en la naturaleza. En la práctica se darán algunos ejemplos

III. CALCULOS

Los casos cuya estructura son del tipo *closed-shells* son más fáciles de trabajar. En este caso los determinantes de Slater deben ser autofunciones de L^2 , L_z , S^2 , y S_z , son todos nulos. El sistema es un singlete. Se puede trabajar sin grandes problemas con un electrón de valencia o un agujero en la *closed shell*. Para *open shell* con 2 o más electrones o agujeros, el problema es algo más complejo. Generalmente hay que usar combinaciones de determinantes de Slaters.

Notese que las ecuaciones son **no lineales**, en el sentido que ψ_λ depende de n , pero n depende de ψ_λ , que a su vez depende de ψ_λ . Podríamos escribir ψ_λ depende de $n(\psi_\lambda)$ y esto implica una no linealidad.

La forma tradicional de resolverlo es recurrir a una iteración. Se propone $\psi_\lambda^{(0)}$, se calcula

todas las integrales y así los $H^{HF(0)}$. Se resuelve todas las ecuaciones dando lugar a $\psi_\lambda^{(1)}$, que se recicla. Y así sucesivamente. Hay una técnica, debida a Rootham muy utilizada en sistemas complejos que se basa en diagonalizar el sistema en una determinada base como explicaremos a continuación. Otra forma es diagonalizar directamente la grilla numérica. Hay muchísimas técnicas

Hay un programa que se usa en la academia para capas cerradas debido a Johnson que vamos a usar en una práctica computacional, es muy fácil de usarlo. El de Fisher es mucho más completo pero complicado de usar. Hay otros que incorporan correcciones relativistas. Otros son totalmente relativistas (GRASP, HULAC ...).

A. Bases de Slater, gaussianas y numéricas

Hasta ahora no hemos dicho nada sobre la forma específica de los estados ψ_λ más allá de ser normalizadas y satisfacer las ecuación de Hartree Fock. Mencionaremos tres bases

Slater. La histórica es la de Slater y por esa razón se le llama STO (*Slater Type Orbitals*) que supone

$$\psi_\lambda = \sum_N a_N S_N(\xi_N|r), \quad (92)$$

donde $S_N(\xi_N|r)$ son los orbitales de Slater que vimos cuando nos referimos al átomo de hidrógeno. Tiene una gran ventaja, y es que reproduce exactamente los casos hidrogénicos si fuese necesario. Puede incluir muy fácilmente las condiciones de Kato y es muy precisa. Tiene un inconveniente y es que las integrales se complican mucho cuando hay varios centros y en algunos casos deben ser resueltas numéricamente. Y también cuando hay ondas planas en los integrandos, o sea cuando los orbitales se trasladan: se les llaman *traveling orbitals*.

Gaussianas. La química cuántica (Boys, Pople) ha desarrollado una nueva cultura basada en los orbitales gaussianos cartesianos (GTO, *Gaussian Type Orbital*)

$$\psi_\lambda = \sum_N b_N G_N(\xi_N|r), \quad \text{donde} \quad (93)$$

$$G_N(\xi_N|r) = N_{i,j,k} x^i y^j z^k \exp(-\xi_N r^2). \quad (94)$$

La introducción de coordenadas cartesianas las hace muy útiles para trabajar moléculas y sólidos cristalinos. Las integrales a varios centros son sencillas y hay una gran experiencia computacional. Esta base no es muy precisa (no describe la condición de Kato, por ejemplo) para describir la función de onda, pero da excelentes resultados de la energía.

Grilla numérica Cuando los sistemas no son complejos (átomos en particular) o moléculas muy simples, directamente se expresa ψ_λ en una grilla numérica. En este caso se explicita así $\psi_\lambda = \{(r_n, \psi_{\lambda n})\}$ $n = 1, \dots, N$. La densidad de puntos se puede aumentar se puede aumentar y en el límite es muy preciso. Hay variaciones de esta como el método de *cubic-splines*.

B. Efectos de correlación

El método de HF que hemos visto es simplemente un método variacional representado por **un** determinante de Slater. Si a la energía así obtenida le llamamos E_{HF} , esta difiere de la exacta E_{exac} . A la diferencia se la conoce como *correlation energy*

$$E_{corr} = E_{exac} - E_{HF}. \quad (95)$$

Se entiende que E_{HF} es el mejor valor de HF. Por ejemplo recordemos el helio. Nuestra single z-function nos dio -2.847 a.u. cuando el mejor HF nos da -2.862. El valor exacto es $E_{exac} = -2.904$, con lo que la *correlation energy* es $E_{corr} = -2.904 - (-2.862) = -0.042$.

Para el Neon por ejemplo tenemos $E_{corr} = E_{exac} - E_{HF} = -128.93 - (-128.55) = -0.38$. Desde luego E_{corr} es siempre negativo. Recordemos de paso que para el Ne la energía de exchange era del orden del 10% del total. Aquí vemos que la energía de correlación es $0.38/128.93 \sim 0.3\%$ bastante menor. Muy muy groseramente, la energía de correlación es del orden de digamos 0.04 a.u. por electron.

Una forma de avanzar en esta línea es generalizar Hartree Fock usando lo que se llama **configuración de interacción**, que se obtiene sumando determinantes de Slater que tienen la misma configuración espectroscópica, pero diferentes (excitados) orbitales. Las energías con CI son superiores a HF. La energía así obtenida digamos E_{CI} se dice que tiene un determinado porcentaje de correlación definido de la siguiente manera

$$\frac{E_{CI} - E_{HF}}{E_{exac} - E_{HF}} \times 100\%. \quad (96)$$

IV. TRES TEOREMAS DE INTERES

Hay una serie de teoremas que involucran átomos y moléculas que son de interés y se utilizan a menudo

A. Teorema de Koopmann

(1934, premio nobel de economía 1975!, no de Física). Reescribamos la Eq. (66)

$$E(N) = \sum_{\lambda}^N E_{\lambda} = \sum_{\lambda}^N I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^N \left(\sum_{\mu}^N J_{\lambda\mu} - \sum_{\mu}^N K_{\lambda\mu} \right), \quad (97)$$

donde N es el número total de electrones. Si extraemos un electrón del orbital λ_0 quedan entonces (N-1) electrones. Reescribamos $E(N)$ singularizando el estado λ_0

$$\begin{aligned} E(N) &= \sum_{\lambda \neq \lambda_0}^N I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda \neq \lambda_0}^N \left(\sum_{\mu \neq \lambda_0}^N J_{\lambda\mu} - \sum_{\mu \neq \lambda_0}^N K_{\lambda\mu} \right) \\ &\quad + I_{\lambda_0} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^N (J_{\lambda_0\mu} - K_{\lambda_0\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^N (J_{\lambda\lambda_0} - K_{\lambda\lambda_0}) \\ E(N) &= E_{-\lambda_0}(N-1) + \underbrace{I_{\lambda_0} + \sum_{\mu}^N (J_{\lambda_0\mu} - K_{\lambda_0\mu})}_{\varepsilon_{\lambda_0}} \end{aligned} \quad (98)$$

$$\varepsilon_{\lambda_0} = E(N) - E_{-\lambda_0}(N-1) = I_{\lambda_0} + \sum_{\mu}^N (J_{\lambda_0\mu} - K_{\lambda_0\mu}) \quad (99)$$

donde hemos usado la Eq. (86) y el hecho que sacar λ_0 implica sacar 2 términos $J_{\lambda\lambda_0}$ y $J_{\lambda_0\lambda}$ ($J_{\lambda\lambda_0} = J_{\lambda_0\lambda}$), como así también $K_{\lambda\lambda_0}$ y $K_{\lambda_0\lambda}$ ($K_{\lambda\lambda_0} = K_{\lambda_0\lambda}$). El teorema de Koopman dice que la energía para remover el electron del orbital λ_0 (o sea la energía de ionización del orbital ε_{λ_0}) es la diferencia entre las energías de Hartree Fock $E(N) - E_{-\lambda_0}(N-1)$

Hemos supuesto que los otros estados **no reaccionan** (orbitales congelados!). Obviamente esto no es riguroso, ya que no tiene en cuenta la relajación de los otros electrones por haber sacado λ_0 .

Para tener una idea. Si consideramos la energía total en HF, por ejemplo para el Ne^0 , con 10 electrones tenemos $E_{HF}(10) = -128.547$, la energía del Ne^+ es $E_{HF}(9) = -127.81$, con lo cual $E_{HF}(10) - E_{HF}(9) = -0.737$, que no es muy diferente al valor de Koopman, que es $\varepsilon_{2p} = -0.850$. "Esta ecuación es ciertamente un error" (según Parr), "pero tiene la ventaja que compensa errores" (*serendipity?*). Por ejemplo, compensa en parte el hecho que HF no contiene correlación.

B. El Teorema de Hellmann-Feynman

Sea un Hamiltoniano H que dependa de un parametro, digamos λ , cuyas autofunciones Ψ dependen de λ , tal que: $H(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda)$, y satisfaga la normalización: $\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 1$, entonces vale la forma diferencial

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (100)$$

Su demostración es muy simple

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} | \underbrace{H(\lambda)}_{\leftarrow} | \Psi(\lambda) \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \underbrace{H(\lambda)}_{\leftarrow} | \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle, \\ &= E(\lambda) \left[\langle \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle + \langle \Psi(\lambda) | \frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle \right] + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle, \\ &= E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \underbrace{\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle}_1 + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle = \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle. \end{aligned} \quad (101)$$

Hay otras formas llamadas integradas e integrales, a saber

$$E(\lambda_2) - E(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \langle \Psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle. \quad (102)$$

Entonces para calcular un valor estacionario $dE(\lambda)/d\lambda = 0$, no necesito calcular $\Psi(\lambda)$, sino derivar simplemente el Hamiltoniano. Permite, por ejemplo, trabajar con moléculas y determinar la fuerzas sobre cada una de ellas

Si $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_2 = 1$ la Eq. (102) se la conoce como la *adiabatic connection formula* muy utilizada ultimamente en DFT en conexión con el potencial van der Waal. En la practica vamos a calcular $\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \Psi_{nlm} \rangle$ usando Hellmann-Feynman.

C. Teorema del Virial

En un sistema estacionario en la que el operador \hat{A} ni el hamiltoniano \hat{H} cambian en el tiempo, vale

$$i \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \Psi \rangle = 0. \quad (103)$$

Cuando consideramos **un electrón** en un potencial central ($\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V$), tomando $\hat{A} = \vec{r} \cdot (-i\vec{\nabla})$, entonces

$$0 = [-i\vec{r} \cdot \vec{\nabla}, H] = [-i\vec{r} \cdot \vec{\nabla}, -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V], \quad (104)$$

$$= i\nabla_r^2 - i\vec{r} \cdot \vec{\nabla}V, \quad (105)$$

$$\Rightarrow 2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla}V \rangle. \quad (106)$$

Para el caso de un potencial central $V(r) = -Zr^s$, entonces

$$\langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla}V \rangle = -Z\langle \vec{r} \cdot sr^{s-1}\hat{r} \rangle = sV(r). \quad (107)$$

Para el caso Coulombiano $s = -1$ por lo que

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle. \quad (108)$$

Cuando se trabaja con **muchos electrones** el resultado es el mismo. Se deja para la práctica. Cuando se trabaja con pseudo potenciales el teorema **no** vale.

V. LA TABLA PERIODICA

Se muestra la tabla periodica (usamos la notación de Russell-Souder $^{2S+1}L_J$).

Llenado de ns

nl^k	singlete	duplete
ns^0	1S	
ns^1		2S
ns^2	1S	

Atomo	Posibilidades	$J = L + S$	Config	equivalentes
$H(1s)$	2S	$0 \oplus \frac{1}{2}$	$^2S_{1/2}$	
$He(1s^2)$	1S	$0 \oplus 0$	1S_0	
$Li(1s^2 2s)$ [He]2s	1S	$0 \oplus \frac{1}{2}$	$^2S_{1/2}$	$\equiv Na, K, Rb, Cs, Fr,$
$Be(1s^2 2s^2)$ [He]2s ²	1S	$0 \oplus 0$	1S_0	$\equiv Mg, Ca, Sr, Ba, Ra,$

Llenado de np

nl^k	singlete	duplete	triplete	cuadruplete
$np^{0/6}$	$^1\mathbf{S}$			
np^1		$^2\mathbf{P}$,		
np^2	$^1\mathbf{S}, ^1\mathbf{D}$		$^3\mathbf{P}$	
np^3		$^2\mathbf{P}, ^2\mathbf{D}$		$^4\mathbf{S}$
np^4	$^1\mathbf{S}, ^1\mathbf{D}$		$^3\mathbf{P}$	
np^5		$^2\mathbf{P}$,		

Atomo		Posibilidades	$J = L + S$ max	Config	equivalentes
$B(1s^2 2s^2, 2p)$	$[Be]2p$	$^2\mathbf{P}$	$1 \oplus \frac{1}{2}$	$^2P_{1/2}$	$\equiv Al, Ga, In, Tl$
$C(1s^2 2s^2, 2p^2)$	$[Be]2p^2$	$^1\mathbf{S} \ ^1\mathbf{D} \ ^3\mathbf{P}$	$2 \oplus 2/2$	3P_0	$\equiv Si, Ge, Sn,$
$N(1s^2 2s^2, 2p^3)$	$[Be]2p^3$	$^2\mathbf{P} \ ^2\mathbf{D} \ ^4\mathbf{S}$	$3 \oplus 3/2$	$^4S_{3/2}$	$\equiv P, As, Sb, Bi$
$O(1s^2 2s^2, 2p^4)$	$[Be]2p^4$	$^1\mathbf{S} \ ^1\mathbf{D} \ ^3\mathbf{P}$	$2 \oplus 2/2$	3P_0	$\equiv S, Se, Te, Te$
$F(1s^2 2s^2, 2p^5)$	$[Be]2p^5$	$^2\mathbf{P}$	$1 \oplus 1/2$	$^2P_{3/2}$	$\equiv Cl, Br, I, At$
$Ne(1s^2 2s^2, 2p^6)$	$[Be]2p^6$	$^1\mathbf{S}$	$0 \oplus 0/2$	1S_0	$\equiv Ar, Kr, Xe$

Llenado de nd y sus Complicaciones

nl^k	singlete	duplete	triplete	cuadr.	quint.	sext.
$nd^{0/10}$	1S					
nd^1		2D				
nd^2	$^1S, ^1D, ^1G$		$^3P, ^3F$			
nd^3		$^2D_{JJ}, ^2P, ^2F, ^2G, ^2H$		$^4P, ^4F$		
nd^4	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I$		$^3P_{JJ}, ^3D, ^3F$		5D	
nd^5		$^2S, ^2P, ^2D_{JJJ}, ^2F_{JJ},$ $^2G_{JJ}, ^2H, ^2I$		$^4P, ^4D,$ $^4F, ^4G$		6S
nd^6	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I$		$^3P_{JJ}, ^3D, ^3F$		5D	
nd^7		$^2D_{JJ}, ^2P, ^2F, ^2G, ^2H$		$^4P, ^4F$		
nd^8	$^1S, ^1D, ^1G$		$^3P, ^3F$			
nd^9		2D,				

Atomo		Posibilidades	$J = L + S$ max	Config	agujeros equivalentes
<i>Ca</i>	$[Ar]4s^2$	1S	$0 \oplus 0/2$	1S_0	$\equiv Mg, Ca, Sr, Ba, Ra,$
<i>Sc</i>	$[Ar]4s^23d^1$	2D	$2 \oplus 1/2$	$^2D_{3/2}$	$\neq Cu$ $^2S_{1/2}$
<i>Ti</i>	$[Ar]4s^23d^2$	$\therefore \therefore \therefore$ $^3P, ^3F$	$4 \oplus 2/2$	3F_2	$\cong Ni = [Ar]4s^23d^8$ 3F_4
<i>Va</i>	$[Ar]4s^23d^3$	$\therefore \therefore \therefore$ $^4P, ^4F$	$6 \oplus 3/2$	$^4F_{3/2}$	$\cong Co = [Ar]4s^23d^7 \dots$ $^4F_{9/2}$
<i>Cr</i>	$[Ar]4s3d^5$	$\therefore \therefore \therefore$	$10 \oplus 6/2$	7S_3	se complica, $\nexists nd^4!$
<i>Mg</i>	$[Ar]4s^23d^5$	$\therefore \therefore \therefore$ 6S	$10 \oplus 5/2$	$^6S_{5/2}$	
<i>Fe</i>	$[Ar]4s^23d^6$	$\therefore \therefore \therefore$ 5D	$8 \oplus 4/2$	5D_4	
<i>Co</i>	$[Ar]4s^23d^7$	$\therefore \therefore$ $^4P, ^4F$	$6 \oplus 3/2$	$^4F_{9/2}$	
<i>Ni</i>	$[Ar]4s^23d^8$	$\therefore \therefore$ $^3P, ^3F$	$4 \oplus 2/2$	3F_4	
<i>Cu</i>	$[Ar]4s^13d^{10}$	2S	$0 \oplus 1/2$	$^2S_{1/2}$	
<i>Zn</i>	$[Ar]4s^23d^{10}$	1S	$0 \oplus 0$	1S_0	

Period	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	gases	
1	1 H 1.008																2 He 4.003	
2	3 Li 6.939	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.312											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 [†] La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 [†] Ac (227)	104	105													

†	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
†	90 Th 232.04	91 Pa (231)	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (255)	101 Md (256)	102 No (257)	103 Lr (257)

FIG. 1:

Table 9-3 The Spectroscopic Notation for l

l	0	1	2	3	4	5	6	...
Spectroscopic notation	s	p	d	f	g	h	i	...

FIG. 2:

VI. TABLAS

Se muestra la tabla periodica (usamos la notación de Russell-Souder $^{2S+1}L_J$)..

Table 9-2 The Energy Ordering of the Outer Filled Subshells

Quantum Numbers n, l	Designation of Subshell	Capacity of Subshell $2(2l + 1)$
—	—	—
6, 2	6d	10
5, 3	5f	14
7, 0	7s	2
6, 1	6p	6
5, 2	5d	10
4, 3	4f	14
6, 0	6s	2
5, 1	5p	6
4, 2	4d	10
5, 0	5s	2
4, 1	4p	6
3, 2	3d	10
4, 0	4s	2
3, 1	3p	6
3, 0	3s	2
2, 1	2p	6
2, 0	2s	2
1, 0	1s	2

↑
Increasing energy
(less negative)

← Lowest energy
(most negative)

FIG. 3:

Table 9-4 The Spectroscopic Notation for n

n	1	2	3	4	5	...
Spectroscopic notation	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	...

FIG. 4:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (109)$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (110)$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (111)$$

$$\hat{J}_{iz} = \sum_i \left(\vec{L}_{iz} + \vec{S}_{iz} \right) \quad (112)$$

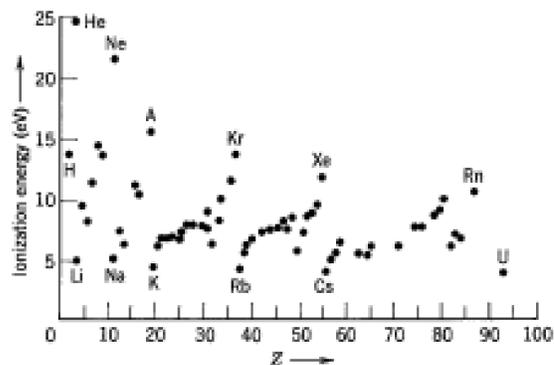


Figure 9-15 The measured ionization energies of the elements.

FIG. 5:

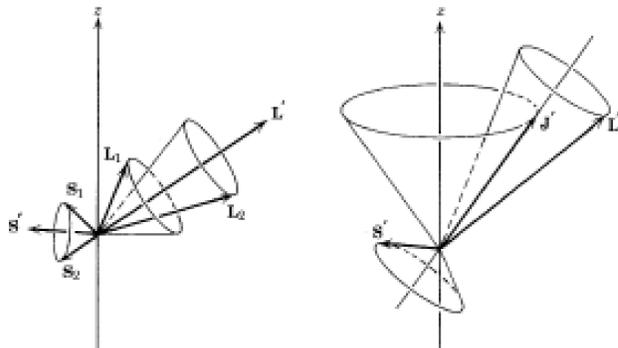


Figure 10-3 The coupling of various angular momentum vectors in a typical LS coupling state of minimum energy. Left: The orbital angular momenta L_1 and L_2 of the two electrons precess rapidly about their vector sum L' . Similarly, their spins S_1 and S_2 precess rapidly about their sum S' . Right: The total orbital angular momentum L' and the total spin angular momentum S' precess slowly about their sum J' , the total angular momentum. Finally, J' can be found anywhere on a cone symmetrical about the z axis.

FIG. 6:

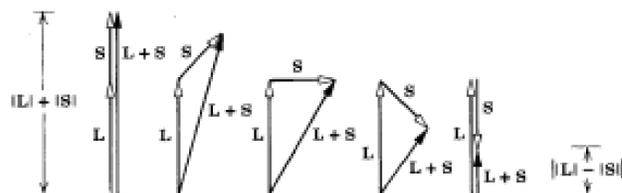


Figure 8-9 Vector diagrams which show that for any two vectors L and S the magnitude $|L + S|$ of their sum is always at least as large as the magnitude of the difference in their magnitudes, $||L| - |S||$. The case for which $|L| > |S|$ is shown; the student can show in his own diagram that the conclusion is unaltered if $|L| < |S|$.

FIG. 7:

Table P-3 Possible Quantum Numbers for Configurations Containing Several Electrons in the Same Subshell

ns^0	1S				
ns^1		2S			
ns^2	1S				
np^0	1S				
np^1		2P			
np^2	$^1S, ^1D$		3P		
np^3		$^2P, ^2D$		4S	
np^4	$^1S, ^1D$		3P		
np^5		2P			
np^6	1S				
nd^0	1S				
nd^1		2D			
nd^2	$^1S, ^1D, ^1G$			$^3P, ^3F$	
nd^3		$^2D, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$			$^4P, ^4F$
nd^4	$^1S, ^1D, ^1G, ^1S, ^1D, ^1G, ^1F, ^1I$			$^3P, ^3F, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$	$^5D, ^6S$
nd^5		$^2D, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2S, ^2D, ^2F, ^2G, ^2I$		$^4P, ^4F, ^4D, ^4G$	6S
nd^6	$^1S, ^1D, ^1G, ^1S, ^1D, ^1G, ^1F, ^1I$			$^3P, ^3F, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$	5D
nd^7		$^2D, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$		$^4P, ^4F$	
nd^8	$^1S, ^1D, ^1G$			$^3P, ^3F$	
nd^9		2D			
nd^{10}	1S				

FIG. 8:

VII. PSEUDOPOTENCIALES

Finalmente vamos a comentar algo sobre los pseudopotenciales que se usan en la actualidad en Química Cuántica para evitar el problema del *core*. Ya vimos pseudopotenciales *realistas* en el primer capítulo. Por *realista* queremos indicar que el electron vea el núcleo Culombiano y que la función de onda sea (o pretenda ser) una copia de la exacta, con todos los nodos y las propiedades de *cusp*. Si tenemos una molécula o sólidos podemos afirmar que:

- ▶ Solo los electrones de valencia participan de la ligadura entre los átomos.
- ▶ Las funciones de onda de los electrones de valencia cambian significativamente cuando se produce la ligadura.
- ▶ Por el contrario, las funciones de onda de los electrones del *core* **no** cambian significativamente.

La aproximacion de pseudopotencial consiste en considerar a los electrones de valencia moviendose en un background rígido compuesto por los nucleos+ los electrones del core. Por core se entiende como la configuración correspondiente al gas raro mas cercano:

- ▶ Del Li al F, el core es la configuración del He

Table 7.2 Electronic configuration, term value and ionisation potential of **118 atoms** in their ground state

Z	Element	Electronic configuration [†]	Term [†]	Ionisation potential (eV)
1	H hydrogen	1s	$^2S_{1/2}$	13.60
2	He helium	1s ²	1S_0	24.59
3	Li lithium	[He]2s	$^2S_{1/2}$	5.39
4	Be beryllium	[He]2s ²	1S_0	9.32
5	B boron	[He]2s ² 2p	$^2P_{1/2}$	8.30
6	C carbon	[He]2s ² 2p ²	3P_0	11.26
7	N nitrogen	[He]2s ² 2p ³	$^4S_{3/2}$	14.53
8	O oxygen	[He]2s ² 2p ⁴	3P_2	13.62
9	F fluorine	[He]2s ² 2p ⁵	$^2P_{3/2}$	17.42
10	Ne neon	[He]2s ² 2p ⁶	1S_0	21.56
11	Na sodium	[Ne]3s	$^2S_{1/2}$	5.14
12	Mg magnesium	[Ne]3s ²	1S_0	7.65
13	Al aluminium	[Ne]3s ² 3p	$^2P_{1/2}$	5.99
14	Si silicon	[Ne]3s ² 3p ²	3P_0	8.15
15	P phosphorus	[Ne]3s ² 3p ³	$^4S_{3/2}$	10.49
16	S sulphur	[Ne]3s ² 3p ⁴	3P_2	10.36
17	Cl chlorine	[Ne]3s ² 3p ⁵	$^2P_{3/2}$	12.97
18	Ar argon	[Ne]3s ² 3p ⁶	1S_0	15.76
19	K potassium	[Ar]4s	$^2S_{1/2}$	4.34
20	Ca calcium	[Ar]4s ²	1S_0	6.11
21	Sc scandium	[Ar]4s ² 3d	$^2D_{3/2}$	6.54
22	Ti titanium	[Ar]4s ² 3d ²	3F_2	6.82
23	V vanadium	[Ar]4s ² 3d ³	$^4F_{3/2}$	6.74
24	Cr chromium	[Ar]4s3d ⁵	7S_3	6.77
25	Mn manganese	[Ar]4s ² 3d ⁵	$^6S_{5/2}$	7.44
26	Fe iron	[Ar]4s ² 3d ⁶	5D_4	7.87
27	Co cobalt	[Ar]4s ² 3d ⁷	$^4F_{9/2}$	7.86
28	Ni nickel	[Ar]4s ² 3d ⁸	3F_4	7.64
29	Cu copper	[Ar]4s3d ¹⁰	$^2S_{1/2}$	7.73
30	Zn zinc	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	1S_0	9.39
31	Ga gallium	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p	$^2P_{1/2}$	6.00
32	Ge germanium	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	3P_0	7.90
33	As arsenic	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	$^4S_{3/2}$	9.81
34	Se selenium	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	3P_2	9.75
35	Br bromine	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	$^2P_{3/2}$	11.81
36	Kr krypton	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	1S_0	14.00
37	Rb rubidium	[Kr]5s	$^2S_{1/2}$	4.18
38	Sr strontium	[Kr]5s ²	1S_0	5.70
39	Y yttrium	[Kr]5s ² 4d	$^2D_{3/2}$	6.38
40	Zr zirconium	[Kr]5s ² 4d ²	3F_2	6.84
41	Nb niobium	[Kr]5s4d ⁴	$^6D_{1/2}$	6.88
42	Mo molybdenum	[Kr]5s4d ⁵	7S_3	7.10
43	Tc technetium	[Kr]5s ² 4d ⁵	$^6S_{5/2}$	7.28
44	Ru ruthenium	[Kr]5s4d ⁷	5F_5	7.37
45	Rh rhodium	[Kr]5s4d ⁸	$^4F_{9/2}$	7.46
46	Pd palladium	[Kr]4d ¹⁰	1S_0	8.34
47	Ag silver	[Kr]5s4d ¹⁰	$^2S_{1/2}$	7.58
48	Cd cadmium	[Kr]5s ² 4d ¹⁰	1S_0	8.99
49	In indium	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p	$^2P_{1/2}$	5.79
50	Sn tin	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	3P_0	7.34
51	Sb antimony	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	$^4S_{3/2}$	8.64

FIG. 9:

Table 7.2(Cont.)

Z	Element	Electronic configuration [†]	Term [†]	Ionisation potential (eV)
52	Te tellurium	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	³ P ₂	9.01
53	I iodine	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	² P _{3/2}	10.45
54	Xe xenon	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	¹ S ₀	12.13
55	Cs cesium	[Xe]6s	² S _{1/2}	3.89
56	Ba barium	[Xe]6s ²	¹ S ₀	5.21
57	La lanthanum	[Xe]6s ² 5d	² D _{3/2}	5.58
58	Ce cerium	[Xe](6s ² 4f5d)	(¹ G ₄)	5.47
59	Pr praseodymium	[Xe](6s ² 4f ³)	(⁴ I _{9/2})	5.42
60	Nd neodymium	[Xe]6s ² 4f ⁴	⁵ I ₄	5.49
61	Pm promethium	[Xe](6s ² 4f ⁵)	(⁶ H _{5/2})	5.55
62	Sm samarium	[Xe]6s ² 4f ⁶	⁷ F ₀	5.63
63	Eu europium	[Xe]6s ² 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	5.67
64	Gd gadolinium	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d	⁹ D ₂	6.14
65	Tb terbium	[Xe](6s ² 4f ⁹)	⁶ H _{15/2}	5.85
66	Dy dysprosium	[Xe](6s ² 4f ¹⁰)	(³ I ₈)	5.93
67	Ho holmium	[Xe](6s ² 4f ¹¹)	(⁴ I _{15/2})	6.02
68	Er erbium	[Xe](6s ² 4f ¹²)	(³ H ₆)	6.10
69	Tm thulium	[Xe]6s ² 4f ¹³	² F _{7/2}	6.18
70	Yb ytterbium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	¹ S ₀	6.25
71	Lu lutetium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d	² D _{3/2}	5.43
72	Hf hafnium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	³ F ₂	7.0
73	Ta tantalum	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	⁴ F _{3/2}	7.89
74	W tungsten	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	¹ D ₀	7.98
75	Re rhenium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	⁶ S _{5/2}	7.88
76	Os osmium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	⁵ D ₄	8.7
77	Ir iridium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	(⁴ F _{9/2})	9.1
78	Pt platinum	[Xe]6s4f ¹⁴ 5d ⁹	³ D ₃	9.0
79	Au gold	[Xe]6s4f ¹⁴ 5d ¹⁰	² S _{1/2}	9.23
80	Hg mercury	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	¹ S ₀	10.44
81	Tl thallium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p	² P _{1/2}	6.11
82	Pb lead	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	³ P ₀	7.42
83	Bi bismuth	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	⁴ S _{3/2}	7.29
84	Po polonium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴	³ P ₂	8.42
85	At astatine	[Xe](6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵)	² P _{3/2}	9.5
86	Rn radon	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	¹ S ₀	10.75
87	Fr francium	[Rn]7s	² S _{1/2}	4.0
88	Ra radium	[Rn]7s ²	¹ S ₀	5.28
89	Ac actinium	[Rn]7s ² 6d	² D _{3/2}	6.9
90	Th thorium	[Rn]7s ² 6d ²	³ F ₂	
91	Pa protactinium	[Rn](7s ² 5f ² 6d)	(⁴ K _{11/2})	
92	U uranium	[Rn]7s ² 5f ³ 6d	⁵ L ₆	4.0
93	Np neptunium	[Rn]7s ² 5f ⁴ 6d	⁶ L _{11/2}	
94	Pu plutonium	[Rn]7s ² 5f ⁶	⁷ F ₀	5.8
95	Am americium	[Rn]7s ² 5f ⁷	⁸ S _{7/2}	6.0
96	Cm curium	[Rn]7s ² 5f ⁸ 6d	⁹ D ₂	
97	Bk berkelium	[Rn]7s ² 5f ⁹ 6d	⁸ H _{17/2}	
98	Cf californium	[Rn]7s ² 5f ¹⁰	⁹ I ₈	
99	Es einsteinium	[Rn]7s ² 5f ¹¹	⁴ I _{15/2}	
100	Fm fermium	[Rn](7s ² 5f ¹²)	(³ H ₆)	
101	Md mendelevium	[Rn](7s ² 5f ¹³)	(² F _{7/2})	
102	No nobelium	[Rn](7s ² 5f ¹⁴)	(¹ S ₀)	
103	Lw lawrencium	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d	(² D _{3/2})	

[†] Configurations and terms in parentheses are estimated.

FIG. 10:

- Del Na al Cl, el core es la configuración del Ne
- Del K al Br, el core es la configuración del Ar, etc

A. Como se construye un pseudopotencial?

Para un dado átomo se procede así.

1) Se calcula la ecuación de Schrödinger para todos los electrones y se determinan las funciones de ondas atómicas $\psi_{nl}^{at}(r) = u_{nl}^{at}(r)/r$ en la forma usual

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}^{at}(r) \right) u_{nl}^{at}(r) = \varepsilon_{nl}^{at} u_{nl}^{at}(r), \quad \text{con} \quad (113)$$

$$V_{eff}(r) = -\frac{Z}{r} + V^d(r) - V^x(r), \quad (114)$$

donde $V^d(r) = V^d(n(r)|r)$ es el potencial directo $V^x(n(r)|r)$ es generalmente un potencial **aproximado** de exchange en términos de la densidad electrónica $n(r)$ como veremos luego.

2) Se dividen los electrones entre core y valencia, y se define: $n(r) = n^{cor}(r) + n^{val}(r)$

3) Se determina un radio de corte r_c que de alguna manera aisle el core y se **construye** pseudofunciones ψ_{nl}^{ps} (l a l), tal que

$$\psi_{nl}^{ps}(r) = \psi_{nl}^{at}(r) \quad \text{para } r > r_c, \quad (115)$$

$$r \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{ps}(r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{at}(r) \quad \text{para } r = r_c, \quad (116)$$

$$\psi_{nl}^{ps}(r) = f(r) \quad \text{para } r < r_c \quad / \quad f(r) \text{ sea lo mas suave posible}, \quad (117)$$

$$\int_0^{r_c} dr r^2 |\psi_{nl}^{ps}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 |\psi_{nl}^{at}(r)|^2 \quad \text{norm conservation.} \quad (118)$$

La idea fundamental es que $\psi_{nl}^{ps}(r)$ **no** tenga nodos (ver figura)

4) Entonces se impone a ψ_{nl}^{ps} que satisfaga la ecuacion de Schrödinger

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}^{ps}(r) \right) u_{nl}^{ps}(r) = \varepsilon_{nl}^{ps} u_{nl}^{ps}(r), \quad \text{con} \quad (119)$$

$$\varepsilon_{nl}^{ps} = \varepsilon_{nl}^{at}, \quad \text{y} \quad u_{nl}^{ps}(r) = r \psi_{nl}^{ps}(r), \quad (120)$$

y finalmente V_{eff}^{ps} se obtiene simplemente **invirtiendo**

$$V_{eff}^{ps}(r) = -\frac{l(l+1)}{2r^2} + \varepsilon_{nl}^{at} + \frac{\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} u_{nl}^{ps}(r)}{u_{nl}^{ps}(r)}. \quad (121)$$

Que se puede hacer!, ya que $u_{nl}^{ps}(r)$ **no tiene nodos**. En la figura de se muestra el esquema de trabajo que seguimos (sacado de wikipewdia!)

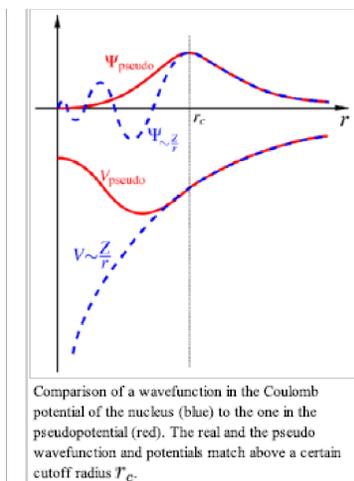


FIG. 11:

A partir de los pseudo potenciales, las moléculas se construyen de la siguiente manera. Se remueve los potenciales interelectrónicos correspondientes a los electrones de valencia, o sea se **des-apantalla** (*unscreen*)

$$W^{ps}(r) = V_{eff}^{ps}(r) - V^d(n^{val}(r)|r) - V^x(n^{val}(r)|r). \quad (122)$$

La idea es que cuando este átomo esté en la molécula o sólido $W^{ps}(r)$ se apantallará diferentemente ya que van a cambiar por efecto de los vecinos. $W^{ps}(r)$ es el deseado pseudopotencial. Hay muchísimos lugares de donde se bajan pseudopotenciales. En esta otra figura muestro algunos con su lugar de extracción

Es notable ver que el potencial para hydrogeno por ejemplo, sin culombiano!, describe correctamente las energías. Vamos a hacerlo en la práctica. La suavidad de los potenciales son un valor muy deseado (soft y ultrasoft de Vanderbilt) para que valga la descomposición en ondas planas.

VIII. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

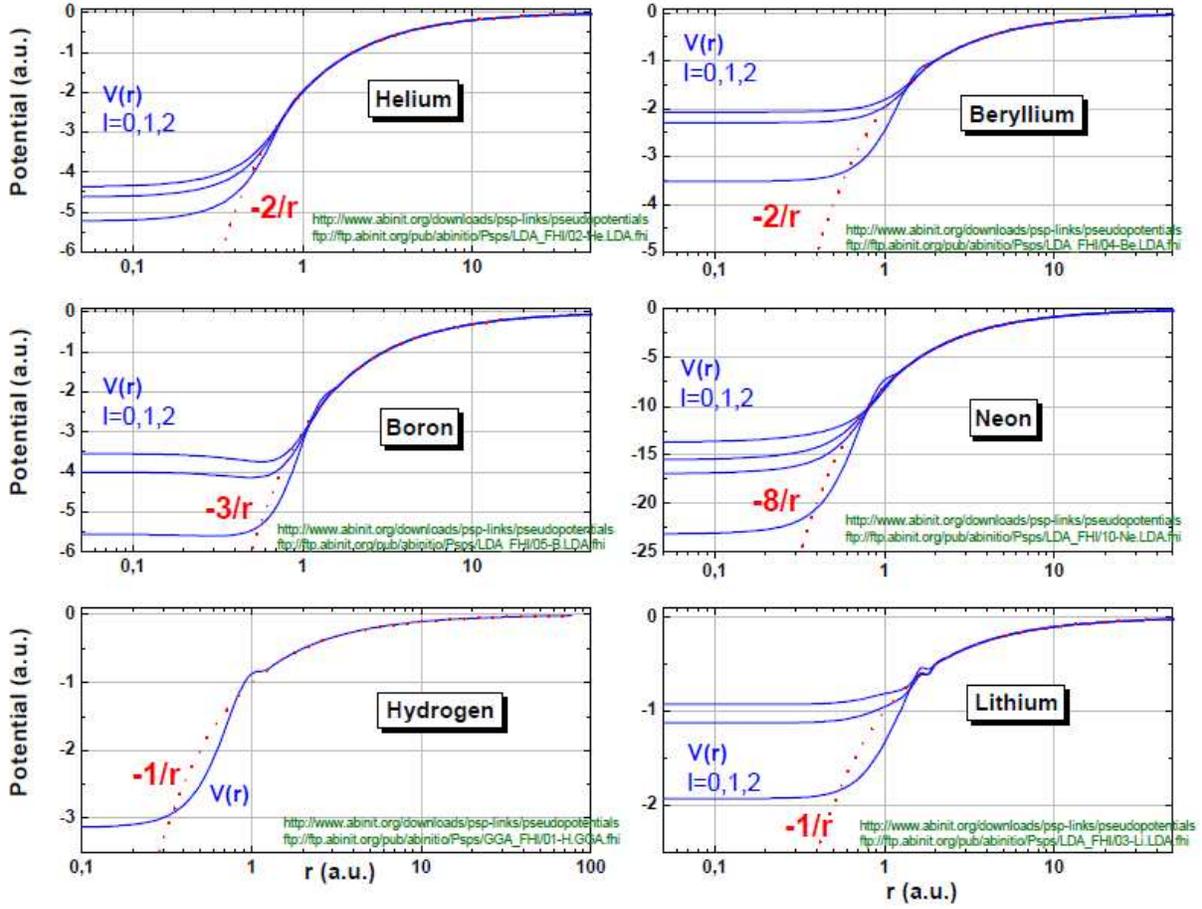


FIG. 12:

IX. AFFINITY, ELECTRONEGATIVIDAD, HARDNESS

Antes de definir affinity vamos a repasar ionización. Consideremos un átomo X^0 al cual le extraemos un electrón de la capa externa (detachment), o sea



$$E(X^0) + \epsilon_{ion} = E(X^+) \quad (124)$$

$$\epsilon_{ion} = \underbrace{E(X^0)}_{\text{inicial}} - \underbrace{E(X^+)}_{\text{final}} < 0 \quad (125)$$

Por ejemplo tomemos el caso de F^0 y usemos HF (sin correlación)

$$\begin{cases} X^0 = F^0, & E_{HF}(F^0) = -99.409, \\ X^+ = F^+, & E_{HF}(F^+) = -98.831 \end{cases} \quad (126)$$

$$\epsilon_{ion} = E_{HF}(F^0) - E_{HF}(F^+) = -99.409 - (-98.831) = -0.578 = -15.72eV \quad (127)$$

que difiere del autovalor en HF del 2p: $\varepsilon_{2p} = -0.7300$, debido a fenomenos de relajación (lo mismo se dijo en conexión con el Teorema de Koopmann) como ya se han dicho

A. Electron Affinity

A esta altura es interesante hablar del término **electron affinity**. Se define la afinidad de un átomo o molécula X a la cantidad de energía liberada ε_{aff} cuando un electron (con energía cinetica nula) **se pega** a ese átomo o molécula para formar un ion negativo. Matemáticamente

$$X^0 + e \rightarrow X^- + \varepsilon_{aff}, \quad \text{attachment (release energy, exotérmica, } \varepsilon_{aff} > 0) \quad (128)$$

$$X^- + \varepsilon_{aff} \rightarrow X^0 + e, \quad \text{detachment (requires energy, endotérmica)} \quad (129)$$

$$\varepsilon_{aff} = \underbrace{E(X^0)}_{\text{inicial}} - \underbrace{E(X^-)}_{\text{final}} > 0 \quad (130)$$

Hay varias definiciones respecto al signo, vamos a definirlo positivo para *attachment*.

Por ejemplo, en el caso anterior de F^0 con 9 electrones. Veamos primero el balance energético total.(usamos resultados de HF-CR)

$$\begin{cases} X^0 = F^0, & E_{HF}(F^0) = -99.409, \\ X^- = F^-, & E_{HF}(F^-) = -99.459 \end{cases} \quad (131)$$

$$\varepsilon_{aff} = E_{HF}(F^0) - E_{HF}(F^-) = (-99.409) - (-99.459) = 0.05 \text{ a.u.} = 1.35 \text{ eV} \quad (132)$$

Hasta aca todo bien, pero el experimento nos dice $\varepsilon_{aff} = 3.4 \text{ eV}$ (ver tabla). Porqué tal diferencia? La correlación (no incluida en HF) es muy importante en estos iones negativos y esa es la razón por lo cual es tan importante la affinity. Muy aproximadamente, la energía de correlación del F^0 es 0.316au (Motec, Clementi), el valor estimado de la correlación del F^- es -0.361 au (con LeeYang Parr), por lo que ε_{aff} resulta ser

$$\begin{aligned} \varepsilon_{aff} &= E_{HF+corr}(F^0) - E_{HF+corr}(F^-) \\ &= (-99.409 - 0.316) - (-99.459 - 0.361) = 0.095 = 2.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

que resulta un valor mas creible. Se puede mejorar. Electronegatividad, Hardness y Softness

Z	Element	Name	Electron affinity (eV)	References
1	H	Hydrogen	0.754 195(19)	[1]
3	Li	Lithium	0.618 049(2)	[2]
5	B	Boron	0.279723(24)	[3]
6	C	Carbon	1.262118(20)	[4]
8	O	Oxygen	1.4611135(12)	[5]
9	F	Fluorine	3.4011895(25)	[6]
11	Na	Sodium	0.547926(25)	[7]
13	Al	Aluminium	0.43283(5)	[8]
14	Si	Silicon	1.3895213(13)	[5]
15	P	Phosphorus	0.746 609(9)	[9]
16	S	Sulfur	2.0771042(7)	[10]
17	Cl	Chlorine	3.612724(27)	[11]
19	K	Potassium	0.501459(12)	[12]
20	Ca	Calcium	0.02455(10)	[13]
21	Sc	Scandium	0.188(20)	[14]
22	Ti	Titanium	0,084(9)	[15]
23	V	Vanadium	0.526(12)	[16]
24	Cr	Chromium	0.67584(12)	[17]
26	Fe	Iron	0.151(3)	[18]
27	Co	Cobalt	0.6633(6)	[19]
28	Ni	Nickel	1,15716(12)	[19]
29	Cu	Copper	1.23578(4)	[17]
31	Ga	Gallium	0.43(3)	[20]
32	Ge	Germanium	1.232712(15)	[4]
33	As	Arsenic	0,8048(2)	[21]
34	Se	Selenium	2.020 604 6(11)	[22]
35	Br	Bromine	3.363590(3)	[23]
37	Rb	Rubidium	0.485916(20)	[24]

FIG. 13:

Con el conocimiento de la energía de ionización ε_{ion} y la afinidad ε_{aff} se definen

$$\chi = \left| \frac{\varepsilon_{aff} + \varepsilon_{ion}}{2} \right| = \text{electronegativity}$$

$$\eta = \left| \frac{\varepsilon_{aff} - \varepsilon_{ion}}{2} \right| = \text{hardness}$$

$$S = \frac{1}{2\eta} = \text{softness}$$

Según Pauling, la electronegatividad esta relacionado al "*poder de una átomo de atraer electrones hacia el*".

Segun Parr el hardness mide "*la resistencia a la deformación de la nube electronica de un átomo bajo pequeñas perturbaciones encontradas durante un proceso químico*". Y obviamente softness es lo opuesto.

Una cantidad importante en la DFT y en mecánica estadística es el potencial químico μ que se define como $\mu = -\chi$. Adjunto una Tabla. Hay una generalización mucho mas interesante. Supongamos una átomo con carga nuclear Z y N electrones de modo tal que la

Table F.1 Absolute Electronegativities and Absolute Hardness for Atoms^a

Atom	χ (eV)	η (eV)	Atom	χ (eV)	η (eV)
H	7.18	6.43	Rb	2.34	1.85
Li	3.01	2.39	Sr	2.0	3.7
Be	4.9	4.5	Y	3.19	3.19
B	4.29	4.01	Zr	3.64	3.21
C	6.27	5.00	Nb	4.0	3.0
N	7.30	7.23	Mo	3.9	3.1
O	7.54	6.08	Ru	4.5	3.0
F	10.41	7.01	Rh	4.30	3.16
Na	2.85	2.30	Pd	4.45	3.89
Mg	3.75	3.90	Ag	4.44	3.14
Al	3.23	2.77	Cd	4.33	4.66
Si	4.77	3.38	In	3.1	2.8
P	5.62	4.88	Sn	4.30	3.05
S	6.22	4.14	Sb	4.85	3.80
Cl	8.30	4.68	Te	5.49	3.52
K	2.42	1.92	I	6.76	3.69
Ca	2.2	4.0	Cs	2.18	1.71
Sc	3.34	3.20	Ba	2.4	2.9
Ti	3.45	3.37	La	3.1	2.6
V	3.6	3.1	Hf	3.8	3.0
Cr	3.72	3.06	Ta	4.11	3.79
Mn	3.72	3.72	W	4.40	3.58
Fe	4.06	3.81	Re	4.02	3.87
Co	4.3	3.6	Os	4.9	3.8
Ni	4.40	3.25	Ir	5.4	3.8
Cu	4.48	3.25	Pt	5.6	3.5
Zn	4.45	4.94	Au	5.77	3.46
Ga	3.2	2.9	Hg	4.91	5.54
Ge	4.6	3.4	Tl	3.2	2.9
As	5.3	4.5	Pb	3.90	5.50
Se	5.89	3.87	Bi	4.69	3.74
Br	7.59	4.22			

^a From Pearson (1988).

FIG. 14:

carga sea $q = Z - N$, se puede escribir alrededor de $q = 0$, o sea $N = Z$ (átomo neutro), la siguiente expansión de la energía

$$E(q) = E(q=0) - \frac{\overbrace{\varepsilon_{ion} + \varepsilon_{aff}}^{\chi}}{2} q + \frac{\overbrace{\varepsilon_{aff} - \varepsilon_{ion}}^{\eta}}{2} q^2 + \mathcal{O}(q^3) \quad (133)$$

$$E(q=0) = E(q=0) - 0 + 0$$

$$E(q=1) = E(0) - \varepsilon_{ion} \implies E(0) - E(1) = \varepsilon_{ion} \quad OK \text{ con Koopman theorem}$$

$$E(q=-1) = E(0) - \varepsilon_{aff} \implies E(0) - E(-1) = \varepsilon_{aff} \quad OK \text{ con Eq.(??)}$$

Por ejemplo en el gráfico muestro la energía total en términos de q para dos elementos: F y Li. Repitiendo (133) luego podemos escribir

$$E(q) = E(0) - \chi q + \eta q^2$$

entonces podemos generalizar χ y η a través de una definición diferencial

$$\left. \frac{\partial E}{\partial q} \right|_{q=0} = \mu = -\chi = \text{Potencial Químico}$$

$$\left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right|_{q=0} = \eta = \text{hardness}$$

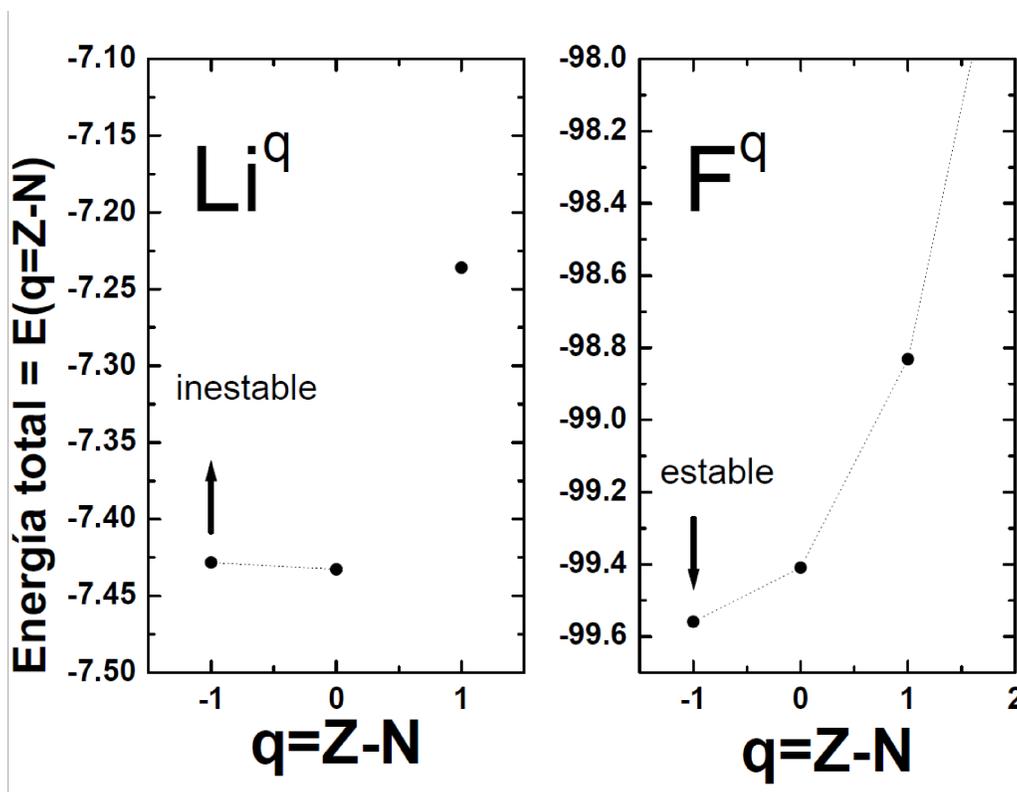


FIG. 15:

Cuando se trabaja en sólidos, el concepto de afinidad toma términos diferenciales de la densidad y por lo tanto el teorema de Koopman puede ser considerado preciso. Hay tantos electrones que sacar o poner uno, no cambia los otros spin-orbitals de los otros. Es mas creible. En la tabla se muestran las afinidades de los primeros elementos de la tabla periódica. Notar que no existen los aniones de los gases raros!