Estructura de la materia 3

TEMA 4. ATOMOS CON MUCHOS ELECTRONES. HARTREE FOCK

J. E. Miraglia

Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Universidad de Buenos Aires. Argentina.

(Dated: April 7, 2015)

Abstract

HARTREE FOCK Determinantes de Slater. Propiedades. Reglas para tratar operadores de 1 y 2 partículas. Ecuaciones de Hartree Fock. Principio variacional. Energías y funciones de onda. Potencial directo (o promedio) y de exchange. Hartree Fock y la matriz densidad. Energía total. Regla de Hund. Energía de correlación. Affinity, electronegativity, hardness y Softness. Cálculos. Bases de Slater, gausianas y numéricas. Energía Total. **CALCULOS**. Bases de Slater, gausianas y numéricas. **TRES TEOREMAS DE INTERES.** Teorema de Koopmann.Teorema de Helmann-Feyman. Teorema del Virial. A**FFINITY, ELECTRO NEGATIVIDAD, HARDNESS Y SOFTNESS**. **PSEUDO POTENCIALES**. como se construye un pseudopotencial.

MATERIAL ADICIONAL.

TABLA PERIODICA.

Falta, dar mas CI. relajacion en He. espanol, acentos las figuras y las referencias. Incluir pseudo potenciales ultrasoft$'_s$

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)

$$H=\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r_i}}-\frac{Z}{r_i}\right]+\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n}\frac{1}{r_{ij}}, \tag{1}$$

donde como es usual

$$\begin{cases} \overrightarrow{r}_j \text{ es la posición del electrón j con respecto al núcleo} \\ \overrightarrow{r}_{ij}=\overrightarrow{r}_i-\overrightarrow{r}_j \text{ es la posición del electrón i con respecto al j } , \\ Z \text{ es la carga nuclear puntual y de masa infinita.} \end{cases} \tag{2}$$

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 hiciesemos una tabla de valores de datos con 10 puntos por dimensión. tendríamos una tabla de 10^{78} números. Si guardasemos 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,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{array}{cc} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(1) & \phi_\beta(1) & ... & \phi_\nu(1) \\ \phi_\alpha(2) & \phi_\beta(2) & ... & \phi_\nu(2) \\ ... & ... & ... & ... \\ \phi_\alpha(n) & \phi_\beta(n) & ... & \phi_\nu(n) \end{vmatrix} & \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ \\ n \end{array} \\ \begin{array}{cccc} \alpha & \beta & ... & \nu \end{array} , & \end{array}, \tag{3}$$

$$= \Phi_{\alpha,\beta,..\nu}(1,2,..n), \qquad \text{lo notaremos,} \tag{4}$$

$$\Phi = [\alpha,\beta,..\nu\rangle \qquad \text{determinante de Slater.} \tag{5}$$

Por ser un determinante de Slater vale $\Phi = [\underline{\alpha,\beta},..\nu\rangle = -[\underline{\beta,\alpha},..\nu\rangle$. Uso el *underline* para resaltar la operación. Además tenemos

$$\begin{aligned}
\phi_\alpha(1) &= \phi_{n_\alpha,l_\alpha,m_\alpha}(\overrightarrow{r}_1) \updownarrow_1 = \phi_{n_\alpha,l_\alpha,m_\alpha}(\overrightarrow{r}_1)\ \sigma_\alpha = \phi_\alpha(\overrightarrow{q}_1) \qquad (6)\\
\sigma &= \uparrow,\downarrow \qquad (7)\\
\text{si} \uparrow &= \chi_{1/2,1/2} \quad \text{spin up,}\\
\text{si} \downarrow &= \chi_{1/2,-1/2} \quad \text{spin down,}
\end{aligned}$$

se supone que están normalizados, o sea

$$\begin{aligned}
\langle\alpha|\beta\rangle &= \int d\overrightarrow{q}\ \phi^*_\alpha(\overrightarrow{q})\phi_\beta(\overrightarrow{q}) = \int d\overrightarrow{1}\ \phi^*_\alpha(\overrightarrow{1})\phi_\beta(\overrightarrow{1}) \qquad (8)\\
&= \int d\overrightarrow{r}\ \phi^*_\alpha(\overrightarrow{r})\phi_\beta(\overrightarrow{r})\quad \left(\sigma^\dagger_\alpha\cdot\sigma_\beta\right) = \delta_{\alpha,\beta}\,\delta_{\sigma_\alpha\sigma_\beta}\ , \qquad (9)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i=1}^{N} f(i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1\ /\ i\neq j}^{n} g(i,j), \qquad (10)\\
f(i) &= -\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r_i}} - \frac{Z}{r_i} : \quad \textit{single particle operator,} \qquad (11)\\
g(i,j) &= \frac{1}{r_{ij}} : \quad \textit{two-particle operator.} \qquad (12)
\end{aligned}$$

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 $\phi_\alpha = \phi_\alpha(1)$ incluye variables espaciales y de spin. Entonces vale que

$$\langle\alpha,\beta,..\nu]\,[\alpha,\beta,..\nu\rangle = 1. \qquad (13)$$

Regla 1

$$\langle\underline{\alpha,\beta},\gamma..\nu]\left[\sum_{i=1}^{N} f(i)\right][\underline{\alpha',\beta'},\gamma..\nu\rangle = 0. \qquad (14)$$

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

Regla 2

$$\langle \underline{\alpha}, \beta, ..\nu] \left[\sum_{i=1}^{n} f(i)\right] [\underline{\alpha'}, \beta, ..\nu\rangle = \langle\alpha|f(i)|\alpha'\rangle = f_{\alpha,\alpha'}. \tag{15}$$

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

Regla 3

$$\begin{aligned} \langle \alpha, \beta, ..\nu] \left[\sum_{i=1}^{N} f(i)\right] [\alpha, \beta, ..\nu\rangle &= \langle\alpha|f(i)|\alpha\rangle + ... + \langle\nu|f(i)|\nu\rangle, \\ &= \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \langle\lambda|f(i)|\lambda\rangle = \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} f_{\lambda,\lambda}. \end{aligned} \tag{16}$$

O sea todos los índices son iguales.

Regla 4

$$\langle \underline{\alpha, \beta, \gamma}, \delta..\nu] \left[\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n} g(i,j)\right] [\underline{\alpha', \beta', \gamma'}, \delta..\nu\rangle = 0. \tag{17}$$

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

Regla 5

$$\langle \underline{\alpha, \beta}, \gamma..\nu] \left[\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n} g(i,j)\right] [\underline{\alpha', \beta'}, \gamma..\nu\rangle, \tag{18}$$

$$= \langle \underline{\alpha, \beta}|g(i,j)|\alpha', \beta'\rangle - \langle \underline{\beta, \alpha}|g(i,j)|\alpha', \beta'\rangle. \tag{19}$$

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

Regla 6

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

$$= \frac{1}{2}\sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \langle \underline{\alpha, \lambda}|g(i,j)|\alpha', \lambda\rangle - \frac{1}{2}\langle \underline{\lambda, \alpha}|g(i,j)|\alpha', \lambda\rangle. \tag{21}$$

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

Regla 7

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

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda'=\alpha\beta../\ \lambda' \neq \lambda}^{\nu} \ \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \left[\langle \underline{\lambda', \lambda} | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle - \langle \underline{\lambda, \lambda'} | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle \right]. \tag{23}$$

ya que para el caso de λ igual a λ' se cancelan, se puede poner

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda'=\alpha\beta..}^{\nu} \ \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \left[\langle \underline{\lambda', \lambda} | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle - \langle \underline{\lambda, \lambda'} | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle \right] \tag{24}$$

O sea ningún índice distinto. Las integrales de interés son

$$\langle \alpha | f(1) | \beta \rangle = \int d\overrightarrow{1}\ \phi_\alpha^*(\overrightarrow{1}) f(1) \phi_\beta(\overrightarrow{1}), \qquad \text{y} \tag{25}$$

$$\langle \alpha, \beta | g(1,2) | \gamma, \delta \rangle = \int d\overrightarrow{1} d\overrightarrow{2}\ \phi_\alpha^*(\overrightarrow{1}) \phi_\beta(\overrightarrow{2}) g(1,2) \phi_\gamma^*(\overrightarrow{1}) \phi_\delta(\overrightarrow{2}) \tag{26}$$

II. ECUACIONES DE HARTREE FOCK

Ahora si estamos en condiciones de calcular el valor medio de la energía del estado en Hartree Fock. Comenzemos con $E(\Phi) = E_\Phi = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ con H dado por (1) y Φ por el determinante (3). Hasta ahora <u>ni</u> Φ es autofunción de H <u>ni</u> E_Φ es la autoenergía. Estamos siguiendo el mismo camino del Helio. Usando las reglas 3 y 7 tenemos

$$E_\Phi = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \alpha, \beta, ..\nu]\, H [\alpha, \beta, ..\nu\rangle, \tag{27}$$

$$= \langle \alpha, \beta, ..\nu] \left[\sum_{i=1}^{n} f(i) \right] [\alpha, \beta, ..\nu\rangle + \frac{1}{2} \langle \alpha, \beta, ..\nu] \left[\sum_{i \neq j}^{n} g(i,j) \right] [\alpha, \beta, ..\nu\rangle \tag{28}$$

$$= \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \langle \lambda | f(i) | \lambda \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda' \neq \lambda}^{\nu} \left[\langle \lambda', \lambda | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle - \langle \lambda, \lambda' | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle \right], \tag{29}$$

donde hemos llamado por simplicidad

$$\sum_{\lambda' \neq \lambda}^{\nu} = \sum_{\lambda'=\alpha\beta..}^{\nu} \ \sum_{\lambda=\alpha\beta../\ \lambda \neq \lambda'}^{\nu}, \tag{30}$$

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

$$\langle \lambda', \lambda | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle |_{\lambda' = \lambda} = \langle \lambda, \lambda' | g(i,j) | \lambda', \lambda \rangle |_{\lambda' = \lambda} = \langle \lambda, \lambda | g(i,j) | \lambda, \lambda \rangle \tag{31}$$

con lo cual podemos escribir (30) o indistintamente asi

$$\sum_{\lambda',\ \lambda}^{\nu} = \sum_{\lambda'=\alpha\beta..}^{\nu} \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu}, \tag{32}$$

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 (30), pero para la DFT se usa (32). Nos queda entonces

$$E_\Phi = \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \langle\lambda| - \frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r}|\lambda\rangle + \frac{1}{2}\sum_{\lambda',\ \lambda}^{\nu}\langle\lambda',\lambda|\frac{1}{r_{12}}|\lambda',\lambda\rangle - \frac{1}{2}\sum_{\lambda',\ \lambda}^{\nu}\langle\lambda,\lambda'|\frac{1}{r_{12}}|\lambda',\lambda\rangle, \tag{33}$$

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

$$\begin{aligned} E_\Phi &= \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} I_\lambda + \frac{1}{2}\sum_{\lambda',\ \lambda}^{\nu}(J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}), && (34)\\ &= \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu}\left[I_\lambda + \frac{1}{2}\sum_{\lambda'}^{\nu}(J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'})\right], && (35)\\ &\equiv \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu}\langle E_\lambda\rangle, && (36)\end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} I_\lambda &= \langle\lambda| - \frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r}|\lambda\rangle = \int d\overrightarrow{q}\ \phi^*_\lambda(\overrightarrow{q})\left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r}\right]\phi_\lambda(\overrightarrow{q}), && (37)\\ \phi_\lambda(\overrightarrow{q}) &= \phi_\lambda(\overrightarrow{r})\ \sigma_\lambda, \qquad \text{como}\ \ \sigma^\dagger_\lambda\cdot\sigma_\lambda = 1, \qquad \text{entonces}, && (38)\\ I_\lambda &= \int d\overrightarrow{r}\ \phi^*_\lambda(\overrightarrow{r})\left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r}\right]\phi_\lambda(\overrightarrow{r}). && (39)\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} J_{\lambda,\lambda'} &= \langle\lambda',\lambda|\frac{1}{r_{12}}|\lambda',\lambda\rangle = \int\int d\overrightarrow{q}_1 d\overrightarrow{q}_2 \phi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_1)\phi^*_\lambda(\overrightarrow{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_1)\phi_\lambda(\overrightarrow{q}_2), && (40)\\ &= \int\int d\overrightarrow{r}_1 d\overrightarrow{r}_2 \phi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{r}_1)\phi^*_\lambda(\overrightarrow{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda'}(\overrightarrow{r}_1)\phi_\lambda(\overrightarrow{r}_2)\ , && (41)\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} K_{\lambda,\lambda'} &= \langle\lambda,\lambda'|\frac{1}{r_{12}}|\lambda',\lambda\rangle = \int\int d\overrightarrow{q}_1 d\overrightarrow{q}_2 \phi^*_\lambda(\overrightarrow{q}_1)\phi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_1)\phi_\lambda(\overrightarrow{q}_2) && (42)\\ &= \delta^2_{\sigma_\lambda\sigma_{\lambda'}}\ \int\int d\overrightarrow{r}_1 d\overrightarrow{r}_2 \phi^*_\lambda(\overrightarrow{r}_1)\phi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda'}(\overrightarrow{r}_1)\phi_\lambda(\overrightarrow{r}_2). && (43)\end{aligned}$$

Recordemos que de acuerdo a (31) $J_{\lambda,\lambda} = K_{\lambda,\lambda}$! Nada hasta ahora fue dicho sobre la forma explícita ϕ_λ.

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

$$\mathcal{E}(\Phi) = E_\Phi - \sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'}[\langle\lambda|\lambda'\rangle - \delta_{\lambda,\lambda'}], \tag{44}$$

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

$$\delta\mathcal{E}(\Phi) = \delta E_\Phi - \sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'}\delta\langle\lambda|\lambda'\rangle = 0, \quad \text{con,} \tag{45}$$

$$\delta E_\Phi = \delta \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \left[I_\lambda + \frac{1}{2}\sum_{\lambda'}^{\nu}(J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}) \right]. \tag{46}$$

Notese que, como habíamos anticipado cuando tratamos el helio, ahora hay no solo integrales del tipo I y J sinó tambien del tipo K. Como es usual voy a trabajar variando un estado particular -digamos λ_0- del conjunto de λ, notemoslo como $\delta_{\lambda_0}\langle\lambda_0|$ 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

$$\delta_{\lambda_0}\ \langle\lambda, ..| = \delta_{\lambda,\lambda_0}\delta_\lambda\langle\lambda, ...| = \delta_{\lambda,\lambda_0}\langle\delta\lambda_0...|. \tag{47}$$

y $\delta_{\lambda,\lambda_0}$ es la delta de Kronecker (no confundir!!). Operando término a término

$$\delta_{\lambda_0}\sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'}\langle\lambda|\lambda'\rangle = \sum_{\lambda,\lambda'} \varepsilon_{\lambda,\lambda'}\delta_{\lambda,\lambda_0}\langle\delta\lambda_0|\lambda'\rangle = \sum_{\lambda'} \varepsilon_{\lambda_0,\lambda'}\langle\delta\lambda_0|\lambda'\rangle, \tag{48}$$

$$\delta_{\lambda_0}\sum_\lambda I_\lambda = \sum_\lambda \delta_{\lambda,\lambda_0}\langle\delta\lambda| - \frac{1}{2}\nabla^2_{\vec{r}} - \frac{Z}{r}|\lambda\rangle = \langle\delta\lambda_0| - \frac{1}{2}\nabla^2_{\vec{r}} - \frac{Z}{r}|\lambda_0\rangle, \tag{49}$$

$$\begin{aligned}\delta_{\lambda_0}\sum_{\lambda,\lambda'} J_{\lambda,\lambda'} &= \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda',\lambda_0}\langle\delta\lambda_0, \lambda|\frac{1}{r_{12}}|\lambda', \lambda\rangle \quad + \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda,\lambda_0}\underbrace{\langle\lambda', \delta\lambda_0|\frac{1}{r_{12}}|\lambda', \lambda\rangle}_{\langle\delta\lambda_0,\lambda'|\frac{1}{r_{12}}|\lambda_0,\lambda'\rangle!}, \\ &= 2\sum_\lambda\langle\delta\lambda_0, \lambda, |\frac{1}{r_{12}}|\lambda_0, \lambda\rangle,\end{aligned} \tag{50}$$

$$\delta_{\lambda_0}\sum_{\lambda,\lambda'} K_{\lambda,\lambda'} = \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda,\lambda_0}\langle \delta\lambda_0, \lambda'|\frac{1}{r_{12}}|\lambda', \lambda\rangle + \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{\lambda',\lambda_0}\underbrace{\langle \lambda, \delta\lambda_0|\frac{1}{r_{12}}|\lambda', \lambda\rangle}_{\langle \delta\lambda_0,\lambda|\frac{1}{r_{12}}|\lambda,\lambda'\rangle!}$$
$$= 2\sum_{\lambda}\langle \delta\lambda_0, \lambda|\frac{1}{r_{12}}|\lambda, \lambda_0\rangle, \tag{51}$$

Si ahora juntamos todo

$$\delta\mathcal{E}(\Phi) = 0 = \langle \delta\lambda_0| -\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r}|\lambda_0\rangle + \sum_{\lambda}\langle \delta\lambda_0, \lambda|\frac{1}{r_{12}}|\lambda_0, \lambda\rangle$$
$$-\sum_{\lambda}\langle \delta\lambda_0, \lambda|\frac{1}{r_{12}}|\lambda, \lambda_0\rangle - \sum_{\lambda}\varepsilon_{\lambda_0,\lambda'}\langle \delta\lambda_0|\lambda\rangle \tag{52}$$

$$0 = \int d\overrightarrow{q}\ \underbrace{\delta\phi^*_{\lambda_0}}(\overrightarrow{q})\left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r}\right]\phi_{\lambda_0}(\overrightarrow{q})$$
$$+\sum_{\lambda}\int\int d\overrightarrow{q}_1 d\overrightarrow{q}_2\ \underbrace{\delta\phi^*_{\lambda_0}}(\overrightarrow{q}_1)\phi^*_{\lambda}(\overrightarrow{q}_2)\ \frac{1}{r_{12}}\ \phi_{\lambda_0}(\overrightarrow{q}_1)\phi_{\lambda}(\overrightarrow{q}_2)$$
$$-\sum_{\lambda}\int\int d\overrightarrow{q}_1 d\overrightarrow{q}_2\ \underbrace{\delta\phi^*_{\lambda_0}}(\overrightarrow{q}_1)\phi^*_{\lambda}(\overrightarrow{q}_2)\ \frac{1}{r_{12}}\ \phi_{\lambda}(\overrightarrow{q}_1)\phi_{\lambda_0}(\overrightarrow{q}_2)$$
$$-\sum_{\lambda}\varepsilon_{\lambda_0,\lambda}\int d\overrightarrow{q}\ \underbrace{\delta\phi^*_{\lambda_0}}(\overrightarrow{q})\ \phi_{\lambda}(\overrightarrow{q}), \tag{53}$$

Sacando factor común $\delta\phi^*_{\lambda_0}$

$$0 = \int d\overrightarrow{q}_1\ \underbrace{\delta\phi^*_{\lambda_0}}(\overrightarrow{q}_1)\ \left\{\left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}_1} - \frac{Z}{r_1}\right]\phi_{\lambda_0}(\overrightarrow{q}_1)\right.$$
$$+\sum_{\lambda}\int d\overrightarrow{q}_2\phi^*_{\lambda}(\overrightarrow{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda}(\overrightarrow{q}_2)\phi_{\lambda_0}(\overrightarrow{q}_1)$$
$$-\sum_{\lambda}\int d\overrightarrow{q}_2\phi^*_{\lambda}(\overrightarrow{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda_0}(\overrightarrow{q}_2)\phi_{\lambda}(\overrightarrow{q}_1)$$
$$\left.-\sum_{\lambda}\varepsilon_{\lambda_0,\lambda}\phi_{\lambda}(\overrightarrow{q}_1)\right\}. \tag{54}$$

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

$$\sum_{\lambda'}\varepsilon_{\lambda,\lambda'}\phi_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_1) = \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}_1} - \frac{Z}{r_1}\right) + \sum_{\lambda}\int d\overrightarrow{q}_2\phi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_2)\right]\phi_{\lambda}(\overrightarrow{q}_1)$$
$$-\sum_{\lambda}\int d\overrightarrow{q}_2\phi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_{\lambda}(\overrightarrow{q_2})\ \phi_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_1) \tag{55}$$

Ahora podemos diagonalizar. Esto consiste en hacer una rotación unitaria. (En el caso del helio no rotamos, no fue necesario ya que la función ya era normalizada y resumimos todo a uno o mas parámetros). La autofunción rotada ψ_λ satisface

$$\psi_\lambda = \sum_\mu u_{\lambda\mu}\phi_\mu, \qquad \lambda, \mu = \alpha, \beta.., \nu \ \text{, con la condición de unitariedad} \tag{56}$$

$$\langle\psi_\lambda|\psi_{\lambda'}\rangle = \delta_{\lambda,\lambda'} = \sum_{\mu,\ \mu'} u^*_{\lambda\mu}u_{\lambda'\mu'}\langle\phi_\mu|\phi_{\mu'}\rangle \tag{57}$$

y obtenemos los parametros $u_{\lambda\mu}$ tal que diagonalizen $\varepsilon_{\lambda,\lambda'}$. En otras palabras, sea ε_λ el autovalor y ψ_λ el autovector, puedo escribir

$$\begin{aligned}\varepsilon_\lambda\psi_\lambda(\vec{q}_1) &= \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla^2_{\vec{r}_1} - \frac{Z}{r_1}\right) + \sum_{\lambda'}\int d\vec{q}_2\psi^*_{\lambda'}(\vec{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{\lambda'}(\vec{q}_2)\right]\psi_\lambda(\vec{q}_1) \\ &\quad - \sum_{\lambda'}\int d\vec{q}_2\psi^*_{\lambda'}(\vec{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_\lambda(\vec{q_2})\psi_{\lambda'}(\vec{q}_1).\end{aligned} \tag{58}$$

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

1. Potencial directo (o promedio) y de intercambio

Es conveniente escribirla como

$$\varepsilon_\lambda\psi_\lambda(\vec{q}_1) = \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla^2_{\vec{r}_1} - \frac{Z}{r_1}\right) + V^d(r_1) - \widehat{V}^x(\vec{q}_1)\right]\psi_\lambda(\vec{q}_1), \tag{59}$$

$$V^d(\vec{q}_1) = \sum_{\lambda'} V^d_{\lambda'}(\vec{r}_1) = \sum_{\lambda'}\int d\vec{r}_2\psi^*_{\lambda'}(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{\lambda'}(\vec{r}_2) = V^d(\vec{r}_1), \tag{60}$$

$$\widehat{V}^x(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1) = \sum_{\lambda'}\widehat{V}^x_{\lambda'}(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1) = \sum_{\lambda'}\psi_{\lambda'}(\vec{q}_1)\int d\vec{q}_2\psi^*_{\lambda'}(\vec{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\ \psi_\lambda(\vec{q}_2) \tag{61}$$

$$= \sum_{\lambda'}\sigma_{\lambda'}\left(\sigma^\dagger_{\lambda'}\cdot\sigma_\lambda\right)\left(\int d\vec{r'}\,\psi^*_{\lambda'}(\vec{r}_2)\ \frac{1}{r_{12}}\psi_\lambda(\vec{r}_2)\right)\ \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1)\ , \tag{62}$$

$V^d(r_1)$ 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 todavía 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

$$V^d_\lambda(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1) = \widehat{V}^x_\lambda(\vec{q}_1)\psi_\lambda(\vec{q}_1), \tag{63}$$

con lo cual podemos incluir -o no- en (60)-(62) en la $\sum_{\lambda'}$ el caso en que $\lambda = \lambda'$ ya que se cancelan, tal cual lo habíamos adelantado en (30) y (32).

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

$$V^d_{-\lambda}(\overrightarrow{r}) = \sum_{\lambda' \neq \lambda} V^d_{\lambda'}(\overrightarrow{r}), \tag{64}$$

($V^d_{-\lambda}$ implica que **no** tenemos en cuenta el estado λ en la densidad) y además despreciamos **todo** el término de exchange K, la expresión (59) se reduce a la **ecuación de Hartree**, o sea

$$\varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\overrightarrow{r}) = \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r}\right) + V^d_{-\lambda}(r)\right] \psi_\lambda(\overrightarrow{r}) \tag{65}$$

Si en la $\sum_{\lambda'}$ **incluimos** el caso $\lambda = \lambda'$ (en ambos términos J y K!), en este caso el directo incluye la densidad **total** no se puede despreciar en el de exchange!, ya que balancea el término λ.

A. Hartree Fock y la matriz densidad

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

$$\widehat{n} = \Sigma_\lambda |\psi_\lambda\rangle\langle\psi_\lambda|, \tag{66}$$

Los elementos son la **matriz densidad** $n(\overrightarrow{q}_1, \overrightarrow{q}_2) = \langle \overrightarrow{q}_1|\widehat{n}|\overrightarrow{q}_2\rangle$. Vamos a demostrar en la práctica que el operador $\widehat{n}$ es idempotent, o seaque vale $\widehat{n}^2 = \widehat{n}$ y por lo tanto vale la siguiente expresion

$$\int d\overrightarrow{q}_1\; n(\overrightarrow{q}, \overrightarrow{q}_1)\; n(\overrightarrow{q}_1, \overrightarrow{q}) = n(\overrightarrow{q}, \overrightarrow{q}) = n(\overrightarrow{q}), \qquad \text{luego} \tag{67}$$

$$\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\overrightarrow{q}_1\; n(\overrightarrow{q}, \overrightarrow{q}_1)\; n(\overrightarrow{q}_1, \overrightarrow{q}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} n(\overrightarrow{q}) = n(r), \tag{68}$$

Para los casos de capas cerradas, $n_\uparrow(\overrightarrow{r}) = n_\downarrow(\overrightarrow{r}) = n(\overrightarrow{r})/2$ y se denomina s*pin restricted*; de lo contrario s*pin unrestricted*.

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

$$V^d(r_1) = \sum_{\lambda'} \int d\overrightarrow{q}_2 \psi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_2) = \int d\overrightarrow{r}_2 n(\overrightarrow{r}_2)\frac{1}{r_{12}} = V^d(n|\overrightarrow{r}_1) \tag{69}$$

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

$$\widehat{V}^x(\overrightarrow{q}_1)\psi_\lambda(\overrightarrow{q}_1) = \sum_{\lambda'} \psi_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_1) \int d\overrightarrow{q}_2 \psi^*_{\lambda'}(\overrightarrow{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\lambda(\overrightarrow{q_2}) \tag{70}$$

$$= \int d\overrightarrow{q}_2\, n(\overrightarrow{q}_1, \overrightarrow{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\lambda(\overrightarrow{q_2}) \,. \tag{71}$$

Hay muchas aproximaciones tal que se pueda escribir (lo veremos en Thomas Fermi y DFT)

$$\widehat{V}^x(\overrightarrow{q}_1)\psi_\lambda(\overrightarrow{q}_1) \approx V^x(n|\overrightarrow{r}_1)\psi_\lambda(\overrightarrow{r}_1)$$

La ecuación de **Hartree Fock** queda entonces

$$\varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\overrightarrow{q}) = H^{HF}_\lambda \psi_\lambda(\overrightarrow{q}) \tag{72}$$

$$\varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\overrightarrow{q}) = \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla^2_{\overrightarrow{r}} - \frac{Z}{r} \right) + V^d(r) - \widehat{V}^x(q) \right] \psi_\lambda(\overrightarrow{q}). \tag{73}$$

Premultiplicando por $\psi^*_\lambda(\overrightarrow{q})$ e integrando en $\overrightarrow{q}$, resulta

$$\varepsilon_\lambda = I_\lambda + \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}). \tag{74}$$

III. ENERGÍA TOTAL

Usando las funciones de HF La energía total en HF esta dada por (35)

$$E_{HF} = \sum_{\lambda=\alpha\beta..}^{\nu} \left[I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}) \right] \tag{75}$$

donde ahora I_λ, $J_{\lambda,\lambda'}$ y $K_{\lambda,\lambda'}$ ya estan calculada con los orbitales de HF ψ_λ (no ya con las funciones de prueba ϕ_ν). Por otro lado sabemos que

$$\sum_{\lambda}^{\nu} \varepsilon_\lambda = \sum_{\lambda}^{\nu} \left[I_\lambda + \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}) \right] \tag{76}$$

entonces podemos escribir la energía total en HF asi

$$E_{HF} = \langle \Psi]\, H [\Psi \rangle = \sum_{\lambda}^{\nu} \left[\varepsilon_\lambda - \frac{1}{2} \sum_{\lambda'}^{\nu} (J_{\lambda,\lambda'} - K_{\lambda,\lambda'}) \right] \tag{77}$$

Este último sumando corrige el *double counting* de la interacción e-e con exchange. **Conclusion**. La energía total no es la suma de las energías individuales de cada orbital, $\Sigma_\lambda \varepsilon_\lambda$, ya que la interacción mutua e-e es tenida dos veces en cada ecuación orbital para ψ_λ. 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 a importancia del término de exchange, aquí tenemos (24.6/2)/128 ~10%. No es despreciable!

A. Regla de Hund

Dada la configuracion electrónica $(\text{nl})^k$, se pueden determinar los diferentes términos espectroscópicos. La notación mas popular es la de Russell-Sounder $^{2S+1}L_J$

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

1- El término con mas grande valor posible de S para una dada configuración tiene la mas baja energía

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

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

3- La predicción de J es dudosa.

En la práctica vamos a construir toda la tabla periodica, con sus correspondientes configuraciones electrónicas, y términos espectroscópicos fundamentales y su verificacón (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

IV. CALCULOS

Los casos cuya estructura son del tipo *closed-shells* son mas 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 problema con un electrón de valencia o un agujero en la closed shell. Para open shell con 2 o mas electrones o agujeros, el problema es algo mas complejo. Generalmente hay que usar combianciones de determinantes de Slaters.

Notese que las ecuaciones son **no lineales**, en el sentido que ψ_λ depende de n, pero n depende de $\psi_{\lambda'}$ 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 cálcula todas las integrales y asi 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 continuacion. 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 mas completo pero complicado de usar. Hay otros que incorporan correcciones relativistas. Otros son totalmente relativistas (GRASP, HULAC ...).

A. Bases de Slater, gausianas 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 historica es la de Slater y por esa razon se le llama STO (*Slater Type Orbitals*) que supone

$$\psi_\lambda = \sum_N a_N \; S_N(\xi_N|r), \tag{78}$$

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 facilmente 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. Especificamente, cuando hay ondas planas en los integrandos, o sea cuando los orbitales se trasladan: se les llaman *traveling orbitals.*

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

$$\psi_\lambda = \sum_N b_N \; G_N(\xi_N|r), \quad \text{donde} \tag{79}$$

$$G_N(\xi_N|r) = N_{i,j,k} \; x^i y^j z^k \; \exp(-\xi_N r^2). \tag{80}$$

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 expressa ψ_λ en una grilla numérica.En este caso se explicita asi $\psi_\lambda = \{(r_n, \psi_{\lambda n})\}$ $n = 1, ...N$. La densidad de puntos se puede aumentar se puede aumentar y en el limite es muy preciso. Hay variaciones de esta como el método de (*B y 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 asi obtenida le llamamos E_{HF}, esta difiere de la exacta E_{exc}. A la differencia se la conoce como *correlation energy*

$$E_{corr} = E_{exc} - E_{HF}. \tag{81}$$

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. (-77.48 eV) cuando el mejor HF nos da -2.862. El valor exacto es $E_{exc} = -2.904$, con lo que la correlation energy es $E_{corr} = -2.904 - (-2.862) = -0.042$.

Para el Neon por ejemplo tenemos $E_{corr} = -128.93 - (-128.55) = -0.38$. Desde luego E_{corr} es siempre negativo. Recordemos de paso que para el Ne la energia de exchange era del orden del 10% del total. Aquí vemos que la energía de correlación es 0.38/128.93$\sim$ 0.3%. Muy groseramente, la energía de correlacion es del orden de 0.03 por electron.

Una forma de avanzar en esta linea 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 asi obtenida digamos E_{CI} se dice que tiene un determinado porcentaje de correlación definido de la siguiente manera

$$\frac{E_{CI} - E_{HF}}{E_{exc} - E_{HF}} \times 100\%. \tag{82}$$

V. <u>TRES TEOREMAS DE INTERES</u>

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

1. Teorema de Koopmann

(1934, premio nobel de economía 1975!, no de Física). Reescribamos la Eq. (75)

$$E(N) = \sum_{\lambda}^{N} \langle E_\lambda \rangle = \sum_{\lambda}^{N} I_\lambda + \frac{1}{2}\left(\sum_{\lambda,\mu}^{N} J_{\lambda\mu} - \sum_{\lambda,\mu}^{N} K_{\lambda\mu} \right), \tag{83}$$

donde N es el número total de electrones. Si extraemos un electrón del orbital λ_0 quedan entonces (N-1) electrones. Si suponemos que los otros estados **no reaccionan** (orbitales congelados!), entonces la diferencia de energías es

$$E(N) - E(N-1) = \langle E_{\lambda_0} \rangle = I_{\lambda_0} + \sum_{\mu}^{N} J_{\lambda_0\mu} - \sum_{\mu}^{N} K_{\lambda_0\mu} \tag{84}$$

$$= \varepsilon_{\lambda_0}. \quad \text{de acuerdo a (74)} \tag{85}$$

(notar que sacar λ_0 implica sacar 2 términos $J_{\lambda\lambda_0}$ y $J_{\lambda_0\lambda}$, como así también $K_{\lambda\lambda_0}$ y $K_{\lambda_0\lambda}$). El teorema de Koopman dice que la energía para remover el electron del orbital λ_0 (o sea la energía de ionización).

$$E_{\lambda_0} = \varepsilon_{\lambda_0} \tag{86}$$

Obviamente esto no es riguroso, ya que no tiene en cuenta la relajación de los otros electrones.

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 $\varepsilon_{2p} = -0.850$. De cualquier manera "esta ecuación es ciertamente un error (según Parr) ", pero tiene la ventaja que compensa errores (por ejemplo, compensa en parte el hecho que HF no contiene correlación).

A. El Teorema de Hellmann-Feyman

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

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle\Psi(\lambda)|\frac{dH(\lambda)}{d\lambda}|\Psi(\lambda)\rangle. \tag{87}$$

Su demostración es muy simple

$$\begin{aligned}
\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \langle\frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda}|\underset{\hookrightarrow}{H(\lambda)}|\Psi(\lambda)\rangle + \langle\Psi(\lambda)|\underset{\hookleftarrow}{H(\lambda)}|\frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda}\rangle + \langle\Psi(\lambda)|\frac{dH(\lambda)}{d\lambda}|\Psi(\lambda)\rangle, \\
&= E(\lambda)\left[\langle\frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda}|\Psi(\lambda)\rangle + \langle\Psi(\lambda)|\frac{d\Psi(\lambda)}{d\lambda}\rangle\right] + \langle\Psi(\lambda)|\frac{dH(\lambda)}{d\lambda}|\Psi(\lambda)\rangle, \\
&= E(\lambda)\frac{d}{d\lambda}\underbrace{\langle\Psi(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle}_{1} + \langle\Psi(\lambda)|\frac{dH(\lambda)}{d\lambda}|\Psi(\lambda)\rangle = +\langle\Psi(\lambda)|\frac{dH(\lambda)}{d\lambda}|\Psi(\lambda)\rangle. \qquad (88)
\end{aligned}$$

Hay otras formas llamadas integradas e integrales, a saber

$$\begin{aligned}
E(\lambda_2) - E(\lambda_1) &= \langle\Psi(\lambda)|H(\lambda_2) - H(\lambda_1)|\Psi(\lambda)\rangle \qquad (89) \\
&= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda\langle\Psi(\lambda)|\frac{dH(\lambda)}{d\lambda}|\Psi(\lambda)\rangle. \qquad (90)
\end{aligned}$$

Permite trabajar en moléculas para determinar la fuerzas sobre cada una de ellas. Si $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_2 = 1$ la Eq. (90) se la conoce como la *adiabatic connection formula* muy utilizada en DFT. En la practica vamos a calcular $\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \Psi_{nlm} \rangle$ usando Hellmann-Feyman.

B. Teorema del Virial

En un sistema estacionario en la que el operador $\widehat{A}$ ni el hamiltonianao $\widehat{H}$ cambian en el tiempo, vale

$$i \frac{d}{dt} \langle \Psi | \widehat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | [\widehat{A}, \widehat{H}] | \Psi \rangle = 0, \tag{91}$$

Cuando consideramos **un electrón** en un potencial central ($\widehat{H} = \widehat{p}^2/2 + V$), tomando $\widehat{A} = \overrightarrow{r} \cdot \widehat{\overrightarrow{p}} = \overrightarrow{r} \cdot (-i\overrightarrow{\nabla})$, entonces

$$0 = [\overrightarrow{r} \cdot \widehat{\overrightarrow{p}}, H] = [\overrightarrow{r} \cdot \widehat{\overrightarrow{p}}, \widehat{p}^2/2 + V] = i\widehat{p}^2 - i\overrightarrow{r} \cdot \overrightarrow{\nabla} V, \tag{92}$$

$$\Longrightarrow 2\langle T \rangle = \langle \overrightarrow{r} \cdot \overrightarrow{\nabla} V \rangle. \tag{93}$$

Para el caso Culombiano $s = -1$, entonces

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle. \tag{94}$$

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.

VI. AFFINITY, ELECTRONEGATIVIDAD, HARDNESS Y SOFTNESS

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 **se pega** a ese átomo o molécula para formar un ion negativo. Matemáticamente

$$X^0 + e \rightarrow X^- + \varepsilon_{aff}, \quad \text{attachment (release energy, exotermica, } \varepsilon_{aff} > 0) \tag{95}$$

$$X^- + \varepsilon_{aff} \rightarrow X^0 + e, \quad \text{detachment (requires energy, endotermica)} \tag{96}$$

$$E_{HF}(X^0) + 0 = E_{HF}(X^-) + \varepsilon_{aff} \tag{97}$$

Hay confusiones respecto al signo, vamos a definirlo asi

$$\varepsilon_{aff} = (\underbrace{E(X^0)}_{\text{inicial}} - \underbrace{E(X^-)}_{\text{final}}) \tag{98}$$

para atachment es positivo. Por ejemplo, en el caso de 10 electrones. Veamos primero el balance energético total.(usamos resultados de HF-CR)

$$\begin{cases} X^0 = F^0, & E_{HF}(F^0) = -99.409, \\ X^- = F^-, & E_{HF}(F^-) = -99.459 \end{cases} \tag{99}$$

$$\varepsilon_{aff} = E_{HF}(F^0) - E_{HF}(F^-) \tag{100}$$

$$= (-99.409) - (-99.459) = 0.05\ a.u. = 1.35eV \tag{101}$$

y el experimento nos dice ε_{aff} =3.4 eV (ver tabla). Porqué tal diferencia? La correlación (no incluida en HF) es muy importante en estos iones negativos. Aproximadamente, la energía de correlación del F^0 es 0.316au (Motec, Clementi), el valor estimado de la correlación del F^- es -0.3609 au (con LeeYang Parr), por lo que ε_{aff} resulta ser

$$\begin{aligned} \varepsilon_{aff} &= E_{HF+corr}(F^0) - E_{HF+corr}(F^-) \\ &= (-99.409 - 0.316) - (-99.459 - 0.3609) = 0.095 = 2.6eV \end{aligned}$$

que resulta un valor mas creíble. Se puede mejorar.

B. Electronegatividad, Hardness y Softness

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

$$\begin{aligned} \chi &= \left| \frac{\varepsilon_{aff} + \varepsilon_{ion}}{2} \right| = electronegativity \\ \eta &= \left| \frac{\varepsilon_{aff} - \varepsilon_{ion}}{2} \right| = hardness \\ S &= \frac{1}{2\eta} = softness \end{aligned}$$

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*".

Una cantidad importante en la DFT es el potencial Químico μ que se define como $\mu = -\chi$. Adjunto una Tabla.Hay una definición mucho mas interesante. Supongamos una átomo con

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. 1:

carga nuclear Z y N electrones de modo tal que la carga sea $q = Z - N$. se puede escribir alrededor de $q = 0$,o sea $N = Z$, la siguiente expansión de la energía

$$
\begin{aligned}
E(q) &= E(0) - \overbrace{\frac{\varepsilon_{ion} + \varepsilon_{aff}}{2}}^{\chi} q + \overbrace{\frac{\varepsilon_{aff} - \varepsilon_{ion}}{2}}^{\eta} q^2 + \mathcal{O}(q^3) \qquad (102) \\
E(q) &= E(0) \\
E(q &= 1) = E(0) - \varepsilon_{ion} \qquad \Longrightarrow E(0) - E(1) = \varepsilon_{ion} \qquad \text{Koopman theorem} \\
E(q &= -1) = E(0) - \varepsilon_{aff} \qquad \Longrightarrow E(0) - E(-1) = \varepsilon_{aff} \qquad \text{OK con Eq.(98)}
\end{aligned}
$$

Veamos los siguientes graficos de la energia tota en terminos de q para dos elementos F y Li, luego podemos escribir

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

entonces hay una generalizacion que tiene qie ver con una definición diferencial

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. 2:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial q} &= \mu = -\chi \\
\frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} &= \eta
\end{aligned}
$$

Cuando se trabaja en sólidos, el concepto de afinidad toma términos diferenciales de la densidad y por lo tanto el teorema de Hellmann Feynman puede ser considerado preciso. En este caso, la idea seria que: retirar un electrón no altera los otros spin-orbitals. Es mas creible. En la tabla se muestran las afinidades de los primeros elementos de la tabla periodica. Notar que no existen los an

iones de los gases raros! (pero puedría existir el concepto diferencial)

VII. PSEUDOPOTENCIALES

Finalmente vamos a comentar 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 ve el núcleo Culombiano

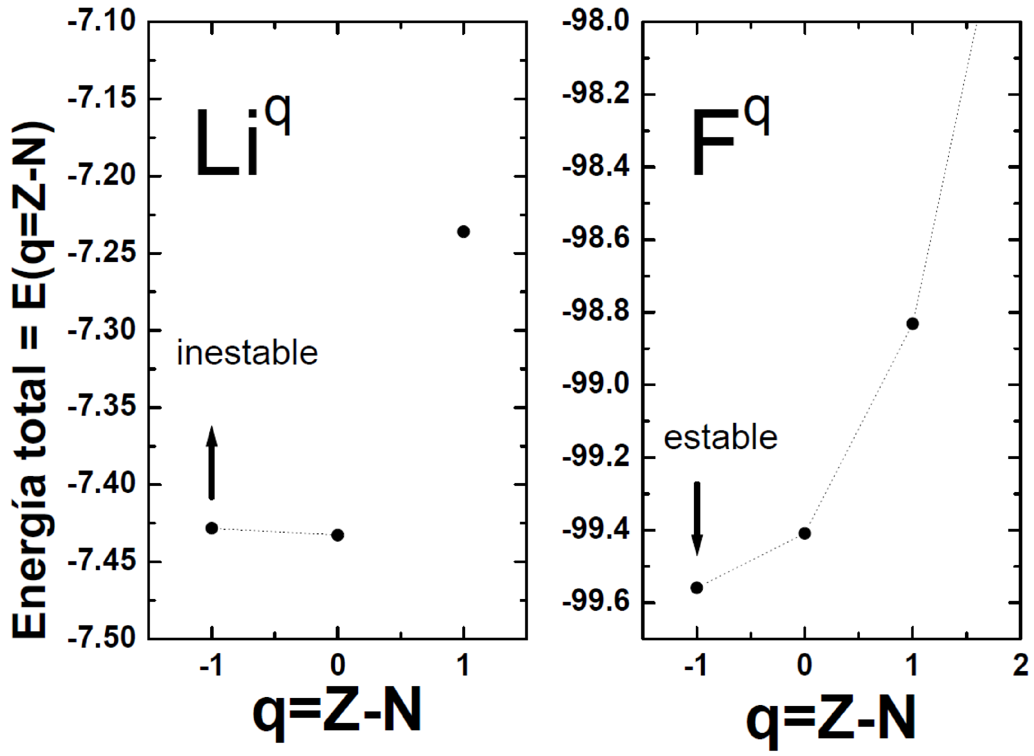


FIG. 3:

y que la función de onda es (o pretende 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 approximacion 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

▶ 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 cálcula 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

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}^{at}(r)\right) u_{nl}^{at}(r) = \varepsilon_{nl}^{at} u_{nl}^{at}(r), \text{ con} \tag{103}$$

$$V_{eff}(r) = -\frac{Z}{r} + V^d(r) - V^x(r), \tag{104}$$

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

$$\psi_{nl}^{ps}(r) = \psi_{nl}^{at}(r) \;\text{ para }\; r > r_c, \tag{105}$$

$$r\frac{d}{dr}\ln\psi_{nl}^{ps}(r) = r\frac{d}{dr}\ln\psi_{nl}^{at}(r) \;\text{ para }\; r = r_c, \tag{106}$$

$$\psi_{nl}^{ps}(r) = f(r) \;\text{ para }\; r < r_c \;/\; f(r) \text{ sea lo mas suave posible,} \tag{107}$$

$$\int_0^{r_c} dr\; r^2 \left|\psi_{nl}^{ps}(r)\right|^2 = \int_0^{r_c} dr\; r^2 \left|\psi_{nl}^{at}(r)\right|^2 \quad \textit{norm conservation.} \tag{108}$$

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

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}^{ps}(r)\right) u_{nl}^{ps}(r) = \varepsilon_{nl}^{ps} u_{nl}^{ps}(r), \quad \text{con} \tag{109}$$

$$\varepsilon_{nl}^{ps} = \varepsilon_{nl}^{at}, \quad \text{y} \qquad u_{nl}^{ps}(r) = r\psi_{nl}^{ps}(r), \tag{110}$$

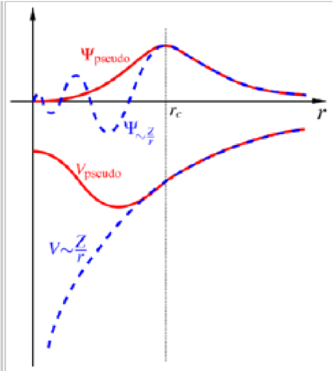
y finalmente V_{eff}^{ps} se obtiene simplemente **invirtiendo**

$$V_{eff}^{ps}(r) = -\frac{l(l+1)}{2r^2} + \varepsilon_{nl}^{at} + \frac{\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}u_{nl}^{ps}(r)}{u_{nl}^{ps}(r)}. \tag{111}$$

Que se puede puede hacer!, ya que $u_{nl}^{ps}(r)$ **no tiene nodos**.

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

$$W^{ps}(r) = V_{eff}^{ps}(r) - V^d(n^{val}(r)|r) - V^x(n^{val}(r)|r). \tag{112}$$



Comparison of a wavefunction in the Coulomb potential of the nucleus (blue) to the one in the pseudopotential (red). The real and the pseudo wavefunction and potentials match above a certain cutoff radius r_c.

FIG. 4:

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. En la figura de (wikipewdia!) se muestra el esquema de trabajo que seguimos

Hay muchisimos lugares de donde se bajan pseudopotenciales. En esta otra figura muestro algunos con su lugar de extracción

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

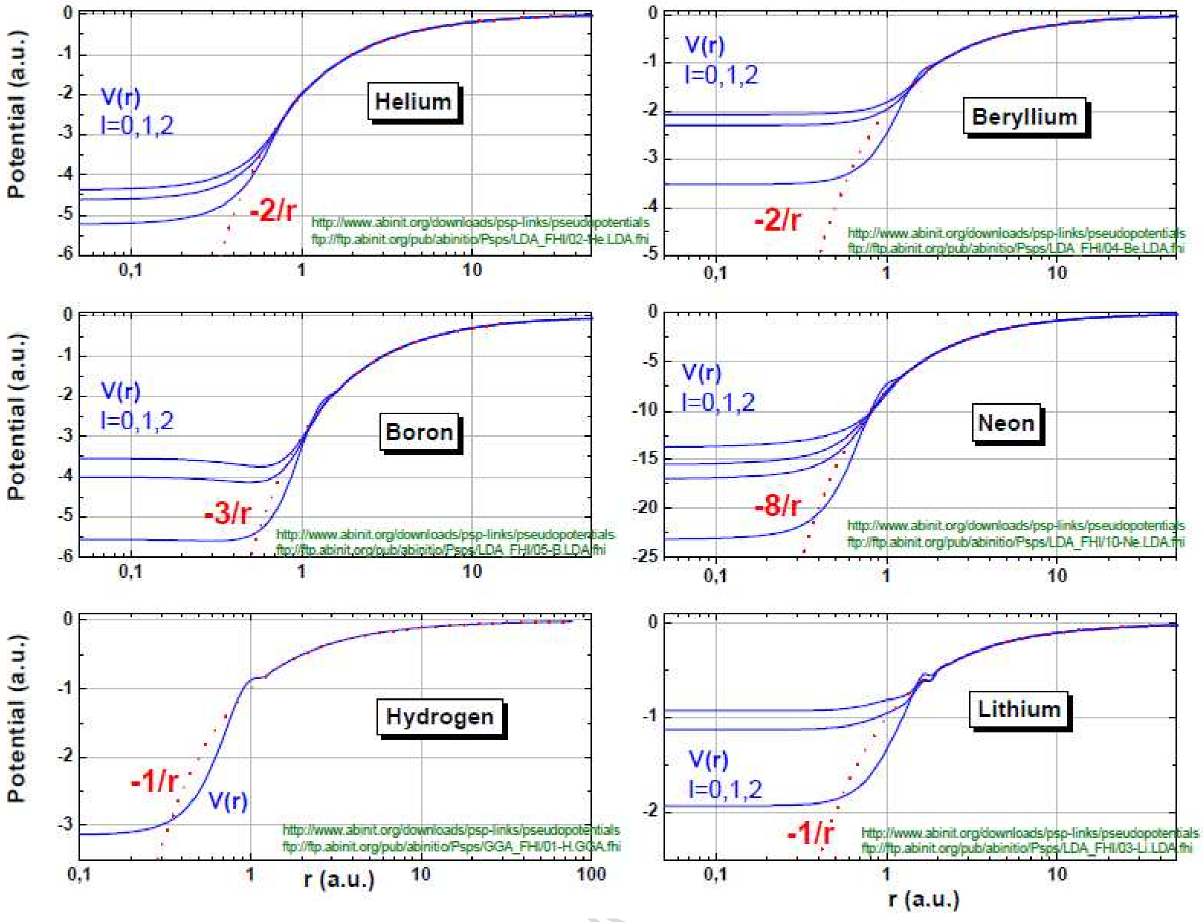


FIG. 5:

===

VIII. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

===

IX. <u>TABLA PERIODICA</u>.

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

La configuraciones posibles $(\mathrm{nl})^k$ producen los siguientes términos espectrales

Table 7.2 Electronic configuration, term [illegible]
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	$[He]2s^22p$	$^2P_{1/2}$	8.30
6	C	carbon	$[He]2s^22p^2$	$^3P_0$	11.26
7	N	nitrogen	$[He]2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$	14.53
8	O	oxygen	$[He]2s^22p^4$	$^3P_2$	13.62
9	F	fluorine	$[He]2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	17.42
10	Ne	neon	$[He]2s^22p^6$	$^1S_0$	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	$[Ne]3s^23p$	$^2P_{1/2}$	5.99
14	Si	silicon	$[Ne]3s^23p^2$	$^3P_0$	8.15
15	P	phosphorus	$[Ne]3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$	10.49
16	S	sulphur	$[Ne]3s^23p^4$	$^3P_2$	10.36
17	Cl	chlorine	$[Ne]3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$	12.97
18	Ar	argon	$[Ne]3s^23p^6$	$^1S_0$	15.76

FIG. 6:

19	K	potassium	[Ar]4s	$^2S_{1/2}$	4.34
20	Ca	calcium	$[Ar]4s^2$	$^1S_0$	6.11
21	Sc	scandium	$[Ar]4s^23d$	$^2D_{3/2}$	6.54
22	Ti	titanium	$[Ar]4s^23d^2$	$^3F_2$	6.82
23	V	vanadium	$[Ar]4s^23d^3$	$^4F_{3/2}$	6.74
24	Cr	chromium	$[Ar]4s3d^5$	$^7S_3$	6.77
25	Mn	manganese	$[Ar]4s^23d^5$	$^6S_{5/2}$	7.44
26	Fe	iron	$[Ar]4s^23d^6$	$^5D_4$	7.87
27	Co	cobalt	$[Ar]4s^23d^7$	$^4F_{9/2}$	7.86
28	Ni	nickel	$[Ar]4s^23d^8$	$^3F_4$	7.64
29	Cu	copper	$[Ar]4s3d^{10}$	$^2S_{1/2}$	7.73
30	Zn	zinc	$[Ar]4s^23d^{10}$	$^1S_0$	9.39
31	Ga	gallium	$[Ar]4s^23d^{10}4p$	$^2P_{1/2}$	6.00
32	Ge	germanium	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	$^3P_0$	7.90
33	As	arsenic	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	$^4S_{3/2}$	9.81
34	Se	selenium	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	$^3P_2$	9.75
35	Br	bromine	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	$^2P_{3/2}$	11.81
36	Kr	krypton	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	$^1S_0$	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	$[Kr]5s^24d$	$^2D_{3/2}$	6.38
40	Zr	zirconium	$[Kr]5s^24d^2$	$^3F_2$	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	$[Kr]5s^24d^5$	$^6S_{5/2}$	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	$[Kr]5s^24d^{10}$	$^1S_0$	8.99
49	In	indium	$[Kr]5s^24d^{10}5p$	$^2P_{1/2}$	5.79
50	Sn	tin	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	$^3P_0$	7.34
51	Sb	antimony	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	$^4S_{3/2}$	8.64

FIG. 7:

Z	Element		Electronic configuration†	Term†	Ionisatio potential (
52	Te	tellurium	$[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^4$	$^3P_2$	9.01
53	I	iodine	$[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^5$	$^2P_{3/2}$	10.45
54	Xe	xenon	$[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$	$^1S_0$	12.13
55	Cs	cesium	$[Xe]6s$	$^2S_{1/2}$	3.89
56	Ba	barium	$[Xe]6s^2$	$^1S_0$	5.21
57	La	lanthanum	$[Xe]6s^2 5d$	$^2D_{3/2}$	5.58
58	Ce	cerium	$[Xe](6s^2 4f 5d)$	$(^1G_4)$	5.47
59	Pr	praseodymium	$[Xe](6s^2 4f^3)$	$(^4I_{9/2})$	5.42
60	Nd	neodymium	$[Xe]6s^2 4f^4$	$^5I_4$	5.49
61	Pm	promethium	$[Xe](6s^2 4f^5)$	$(^6H_{5/2})$	5.55
62	Sm	samarium	$[Xe]6s^2 4f^6$	$^7F_0$	5.63
63	Eu	europium	$[Xe]6s^2 4f^7$	$^8S_{7/2}$	5.67
64	Gd	gadolinium	$[Xe]6s^2 4f^7 5d$	$^9D_2$	6.14
65	Tb	terbium	$[Xe](6s^2 4f^9)$	$^6H_{15/2}$	5.85
66	Dy	dysprosium	$[Xe](6s^2 4f^{10})$	$(^5I_8)$	5.93
67	Ho	holmium	$[Xe](6s^2 4f^{11})$	$(^4I_{15/2})$	6.02
68	Er	erbium	$[Xe](6s^2 4f^{12})$	$(^3H_6)$	6.10
69	Tm	thulium	$[Xe]6s^2 4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	6.18
70	Yb	ytterbium	$[Xe]6s^2 4f^{14}$	$^1S_0$	6.25
71	Lu	lutetium	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d$	$^2D_{3/2}$	5.43
72	Hf	hafnium	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^2$	$^3F_2$	7.0
73	Ta	tantalum	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^3$	$^4F_{3/2}$	7.89
74	W	tungsten	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^4$	$^5D_0$	7.98
75	Re	rhenium	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^5$	$^6S_{5/2}$	7.88
76	Os	osmium	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^6$	$^5D_4$	8.7
77	Ir	iridium	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^7$	$(^4F_{9/2})$	9.1
78	Pt	platinum	$[Xe]6s 4f^{14} 5d^9$	$^3D_3$	9.0
79	Au	gold	$[Xe]6s 4f^{14} 5d^{10}$	$^2S_{1/2}$	9.23
80	Hg	mercury	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$	$^1S_0$	10.44
81	Tl	thallium	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p$	$^2P_{1/2}$	6.11
82	Pb	lead	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	$^3P_0$	7.42
83	Bi	bismuth	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	$^4S_{3/2}$	7.29
84	Po	polonium	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	$^3P_2$	8.42
85	At	astatine	$[Xe](6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5)$	$^2P_{3/2}$	9.5
86	Rn	radon	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	$^1S_0$	10.75

FIG. 8:

86	Rn	radon	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	$^1S_0$	10.75
87	Fr	francium	$[Rn]7s$	$^2S_{1/2}$	4.0
88	Ra	radium	$[Rn]7s^2$	$^1S_0$	5.28
89	Ac	actinium	$[Rn]7s^2 6d$	$^2D_{3/2}$	6.9
90	Th	thorium	$[Rn]7s^2 6d^2$	$^3F_2$	
91	Pa	protactinium	$[Rn](7s^2 5f^2 6d)$	$(^4K_{11/2})$	
92	U	uranium	$[Rn]7s^2 5f^3 6d$	$^5L_6$	4.0
93	Np	neptunium	$[Rn]7s^2 5f^4 6d$	$^6L_{11/2}$	
94	Pu	plutonium	$[Rn]7s^2 5f^6$	$^7F_0$	5.8
95	Am	americium	$[Rn]7s^2 5f^7$	$^8S_{7/2}$	6.0
96	Cm	curium	$[Rn]7s^2 5f^7 6d$	$^9D_2$	
97	Bk	berkelium	$[Rn]7s^2 5f^8 6d$	$^8H_{17/2}$	
98	Cf	californium	$[Rn]7s^2 5f^{10}$	$^5I_8$	
99	Es	einsteinium	$[Rn]7s^2 5f^{11}$	$^4I_{15/2}$	
100	Fm	fermium	$[Rn](7s^2 5f^{12})$	$(^3H_6)$	
101	Md	mendelevium	$[Rn](7s^2 5f^{13})$	$(^2F_{7/2})$	
102	No	nobelium	$[Rn](7s^2 5f^{14})$	$(^1S_0)$	
103	Lw	lawrencium	$[Rn]7s^2 5f^{14} 6d)$	$(^2D_{3/2})$	

† Configurations and terms in parentheses are estimated.

FIG. 9:

Table 7.7 The possible terms for electron configurations $(nl)^k$, with $l = 0, 1, 2$

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

FIG. 10: