



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

ESTUDIO TEÓRICO DEL ÁTOMO DE  $D^+$

TESIS

que para obtener el título de:

FÍSICO

presenta:

ALEJANDRO RAMÍREZ ROJAS.

Asesor: CARLOS F. BUNGE

1983.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE.

	pág.
CAPITULO I. INTRODUCCION	1
CAPITULO II .- Métodos aproximados para resolver la ecuación de Schroedinger	4
II.1 Principio Variacional.	4
II.2 Método Variacional	5
II.3 Método de Hartree-Fock	7
CAPITULO III.- Método de Interacción de Configuraciones	11
III.1 Las Eigenfunciones de H.	12
III.2 La Expansión I.C. y la Matríz hamiltoniana	13
III.3 La Matríz Densidad y Orbitales Naturales	15
CAPITULO IV.	
IV.1 Funciones de N electrones	19
IV.2 Cálculo para la capa de valencia de los estados $2p^2 \ ^1S$ y $2s3p \ ^1P$	22
IV.3 Patrones de Convergencia	24
IV.4 Resultados	29
IV.5 Conclusiones	33
APENDICE A	35
REFERENCIAS	37

## CAPITULO I.

## INTRODUCCION.

El cálculo no relativista de energía para un estado estacionario, implica resolver la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo. Sin embargo, como la estructura de un sistema multielectronico no depende solamente del balance entre la energía cinética de los electrones y su atracción al núcleo, sino también de la repulsión electronica mútua (interacción coulombiana), no es posible encontrar soluciones exactas como ocurre en los sistemas hidrogénicos, por lo que es necesario aproximar las soluciones de la ecuación de Schroedinger multielectronica.

En los cálculos atómicos, los métodos más usuales son aquellos que se basan en el principio variacional, conocidos como métodos variacionales. Entre éstos, los más destacados son la teoría de Hartree-Fock y el método de interacción de configuraciones.

Entre las soluciones aproximadas que son usadas con mayor frecuencia destacan las que se obtienen de las ecuaciones no relativistas de Hartree-Fock. En esta teoría se considera que en un sistema de  $N$  electrones, cada partícula se encuentra dentro de un potencial promedio producido por los  $N-1$  electrones restantes.

Una de las ventajas de este método es que las ecuaciones de Hartree-Fock permiten obtener valores precisos de propiedades de un electrón, además de constituir un punto de partida para la determinación de soluciones exactas. Sin embargo esta aproximación falla para el cálculo de probabilidades de transición (1).

El método variacional más general y de simple conexión con aplicaciones numéricas a los estados estacionarios de un sistema multielectrónico, es el método de interacción de configuraciones. En este método, la función de onda es aproximada como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas, conocidas también como espín orbitales.

Quando la expansión I. C. es truncada de tal manera que sobreviva un término (configuración), y la energía total es minimizada con respecto a un tipo bien definido de espín orbitales, entonces se tiene un caso particular del método de Hartree-Fock <sup>(1)</sup>.

En este trabajo hacemos uso del método de interacción de configuraciones, usando como configuraciones de referencia las obtenidas por el método de Hartree-Fock, para realizar el cálculo no relativista de la energía de los estados  $1s^2 2s 3s \ ^1S$  y  $1s^2 2s 3p \ ^1P$  del átomo de  $B^+$ , para el caso de la capa de valencia.

Los primeros trabajos de este espectro atómico fueron realizados por Bowen y Milikan <sup>(3)</sup> en 1927. Posteriormente, en 1970, Litzen <sup>(4)</sup> y Ölme <sup>(5)</sup> también estudiaron dicho espectro, mientras que en 1973 Weiss <sup>(6)</sup> usó interacción de configuraciones para calcular los estados de los términos singlete y triplete S, P y D.

De los respectivos trabajos de Ölme y de Weiss se encuentra que el estado  $2s 3s \ ^1S$  difiere en  $2700 \text{ cm.}^{-1}$ , siendo el de mayor energía el calculado por Weiss.

Como consecuencia de esta discrepancia, la longitud de onda en la transición  $2s 3s \ ^1S \rightarrow 2s 2p \ ^1P$  no es posible determinarla, por lo que queda en debate.

Los objetivos de este trabajo son; en primer lugar, el cálculo de los estados ya mencionados y en segundo lugar, determinar la longitud de onda que se produce durante la transición entre los estados  $2s 3s \ ^1S$  y  $2s 2p \ ^1P$ .

El procedimiento empleado para realizar el cálculo se encuentra en el capítulo IV. En los capítulos II y III se mencionan los aspectos más importan-

tes de los métodos variacionales para aproximar las soluciones de la ecuación de Schroedinger.

En el capítulo II se enuncia el principio variacional, también se discute el método de las variaciones lineales así como el método de Hartree-Fock y algunas de sus consecuencias más generales.

El capítulo III versa exclusivamente sobre el método de interacción de configuraciones, con el cuál se construye la función de onda en términos de determinantes de Slater, así mismo sobre la construcción de la matriz hamiltoniana cuyos elementos son escritos en términos de orbitales proyectados, los que se obtienen por el método de los operadores de proyección. Al final se menciona el uso de la matriz densidad y de los orbitales naturales así como el procedimiento para calcularlos.

Como se mencionó anteriormente, el capítulo IV se deja para el cálculo de la energía de los estados de nuestro interés. También se dan algunas definiciones necesarias para el estudio de los patrones de convergencia, el cuál se hace a partir de las contribuciones a la energía de los orbitales individuales. Finalmente se discuten los resultados.

Este trabajo fué realizado con los programas atómicos OPTIMEX80, DCIATOM80, PSATOM y PROJEC hechos por el Dr. Carlos F. Bunge y la Dra. Annik, Bunge.

## CAPITULO II.

### METODOS APROXIMADOS PARA RESOLVER LA ECUACION DE SCHROEDINGER.

#### Introducción.

La ecuación de Schroedinger no puede ser resuelta en forma exacta para sistemas de dos o más electrones. Por esta razón ha sido necesario desarrollar técnicas que permitan calcular las soluciones en forma aproximada. Los métodos más utilizados son la teoría de perturbaciones y el método variacional. De este último destacan el método de Hartree-Fock y el método de interacción de configuraciones I. C. .

#### II.1. Principio Variacional.

Este principio es la base del método variacional para aproximar soluciones a la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo.

Consideremos la ecuación:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \text{II.1}$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano (hermitiano),  $\Psi$  y  $E$  representan la eigenfunción normalizada y el eigenvalor correspondientes respectivamente. El valor esperado del Hamiltoniano con respecto a  $\Psi$  es:

$$E = \langle \hat{H} \rangle_{\Psi} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau. \quad \text{II.2}$$

Al introducir una pequeña variación  $\delta\Psi$  a la eigenfunción de tal forma que:

$$\Psi \longrightarrow \Psi + \delta\Psi, \quad \text{II.3}$$

produce una variación en el valor esperado <sup>(7)</sup>:

$$\langle \hat{H} \rangle \rightarrow \langle \hat{H} \rangle + \delta \langle \hat{H} \rangle. \quad \text{II. 4}$$

Cuando calculamos el valor esperado de  $\hat{H}$  con respecto a  $\Psi + \delta \Psi$  se encuentra que (3)

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = \int \delta \Psi^* (\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle) \Psi d\tau + \int \Psi^* (\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle) \delta \Psi d\tau, \quad \text{II. 5}$$

como  $\hat{H}$  es hermitiano, la segunda integral en la ecuación (II.5) es el complejo conjugado de la primera y obtenemos la condición:

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = 0, \quad \text{II. 6}$$

cuando

$$\hat{H} \Psi = \langle H \rangle \Psi. \quad \text{II. 7}$$

Introduciendo (II.2) en (II.7) tenemos justamente la ecuación (II.1).

Las ecuaciones (II.6) y (II.7) expresan el principio variacional, el cuál puede formularse de la siguiente manera:

Si  $\Psi$  es una función que satisface las condiciones de contorno del problema y  $H$  es hermitiano, entonces el valor esperado del Hamiltoniano permanece estacionario con respecto a cualquier variación de  $\Psi$  sí y solo sí  $\Psi$  es eigenfunción de  $H$ .

### II.2. Método Variacional (variaciones lineales).

Este método consiste en establecer funciones que contengan cierto número de parámetros cuya variación apropiada aproxime las funciones a una de las soluciones exactas de la ecuación (II.1) y de tal manera que el valor esperado de  $\hat{H}$  sea un mínimo con respecto a pequeñas variaciones de dichos parámetros.

Desafortunadamente, el principio variacional es una condición necesaria pero no suficiente (7) para establecer que el valor esperado del Hamiltoniano sea un mínimo.

El método de las variaciones lineales, el cuál es el corazón de la

aproximación I.C., emplea una función  $\Psi$  escrita como combinación lineal de un conjunto de funciones  $\phi_s$  previamente determinadas, es decir:

$$\Psi = \sum_s C_s \phi_s, \quad \text{II.8}$$

donde los coeficientes lineales  $C_s$  son los parámetros que al variar hacen que  $\delta E$  sea estacionario.

Cuando aplicamos el principio variacional a  $\Psi$ , obtenemos una ecuación de eigenvalores en forma matricial:

$$H\Phi = E\Phi, \quad \text{II.9}$$

donde los elementos de las matrices están dados por:

$$H_{st} \equiv \langle \phi_s | \hat{H} | \phi_t \rangle, \quad \text{II.10}$$

$$S_{st} \equiv \langle \phi_s | \phi_t \rangle, \quad \text{II.11}$$

y el vector columna  $\Phi$  tiene como componentes a los coeficientes  $C_s$ .

Si el conjunto de base  $\{\phi_s\}$  es ortonormal, entonces la matriz  $\Phi$  es precisamente la matriz unidad y la ecuación (II.9) queda simplemente como:

$$H\Phi = E\Phi, \quad \text{II.12}$$

Las soluciones no triviales de la ecuación (II.12) son obtenidas por el determinante secular

$$\det | H - E\mathbb{1} | = 0, \quad \text{II.13}$$

cuyas raíces son:

$$(E)_{sp} = E_p \phi_{sp}. \quad \text{II.14}$$

Los  $n$  eigenvectores linealmente independientes  $\phi_p$  de (II.12), con componentes  $C_{sp}$  y eigenvalores correspondientes  $E_p$ , pueden ser escogidos ortonormales, o en caso contrario siempre es posible llevarlos a dicha forma:

$$\phi_p^\dagger \Phi \phi_q = \sum_{s,b} C_{sp}^* S_{sb} C_{bq} = \delta_{pq}, \quad \text{II.15}$$

y los eigenvalores serán numerados de tal manera que:

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \quad \text{II.16}$$

Cada eigenvalor  $E_p$  de (II-4) es una cota superior<sup>(9)</sup> al correspondiente eigenvalor de  $\hat{H}$  con la condición que  $\Psi_p$  sea ortogonal a todas las eigenfunciones exactas de  $\hat{H}$  correspondientes a los eigenvalores menores. Cuando aumentamos términos adicionales a la expansión, cada eigenvalor  $E_p^{(n)}$  del término  $(n+1)$  de la expansión satisface la desigualdad

$$E_{p-1}^{(n)} \leq E_p^{(n+1)} \leq E_p^{(n)} \quad \text{II.17}$$

Quando el conjunto  $\phi_s$  se aproxima a un conjunto completo, cada eigenvalor  $E_p^{(n)}$  se aproxima al correspondiente eigenvalor  $E_p$  de  $\hat{H}^{(10)}$ .

Shull y Löwdin<sup>(11)</sup> discuten acerca de las cotas de error para las soluciones aproximadas por el método variacional para estados excitados.

### II.3. Método de Hartree-Fock.

Para un sistema de muchos electrones es interesante escribir la función de onda como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas que dependen de las coordenadas espaciales y de espín, las cuales se conocen como espín orbitales.

Quando aplicamos el principio variacional a un producto antisimetrizado de espín orbitales, de tal forma que estos puedan variar manteniendo su ortogonalidad<sup>(12)</sup>, obtenemos un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock (H. F.)\*. Para un sistema de capas cerradas estas ecuaciones toman la forma :

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \text{II.18}$$

donde  $\hat{F}$  es el operador de Fock y está definido en unidades atómicas como:

\* ver apéndice A.

$$\hat{F} \equiv \hat{h}_i(1) + \sum_j (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)), \quad \text{II.19}$$

donde los operadores  $\hat{h}$ ,  $\hat{J}_j$  y  $\hat{K}_j$  son respectivamente los operadores monoeléctrico, de coulomb y de intercambio. Sus formas explícitas vienen dadas por:

$$\hat{h}(1) \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_1}, \quad \text{II.20a}$$

$$\hat{J}_j(1) \equiv \langle \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(2) \rangle, \quad \text{II.20b}$$

$$\hat{K}_j(1) \phi_i(1) \equiv \langle \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2) \rangle \phi_j(1). \quad \text{II.20c}$$

En las ecuaciones (II.20),  $r_1$  es la distancia del electrón 1 al núcleo y  $r_{12} = |r_1 - r_2|$  la distancia entre el electrón 1 y el 2.

Los orbitales que satisfacen las ecuaciones (II.18) se conocen como orbitales canónicos de Hartree-Fock.

Para resolver el sistema de ecuaciones (II.18) usamos un método iterativo. Se propone un conjunto de funciones que se espera estén cercanas a las finales. A partir de estas se determina el operador de Fock y un nuevo conjunto de orbitales que sean eigenfunciones de este operador. En general el nuevo conjunto no será igual al propuesto inicialmente. Se repite este proceso tantas veces como sea necesario hasta obtener funciones que satisfagan las ecuaciones de Hartree-Fock con una precisión antes fijada.

La función de Hartree-Fock posee algunas características interesantes, entre las que podemos nombrar el teorema de Koopmans<sup>(13)</sup>, aplicable a sistemas de capas cerradas y se enuncia como sigue. Si  $\Psi(2N)$  es estacionario y  $\phi_k$  es eigenfunción del operador de Fock, entonces  $\Psi(2N-1)$  es también estacionario con respecto a variaciones adicionales del orbital  $\phi_k$ , donde  $\Psi^k(2N-1)$  corresponde a la función de onda para la capa cerrada sin el orbital  $\phi_k$ . Como consecuencia,

Koopmans encontró que si  $E_{2N}$  y  $E_{2N-1}$  son las energías para  $\psi(2N)$  y  $\psi^*(2N-1)$  respectivamente, la energía necesaria para remover al electrón con orbital  $\phi_k$  está dada por:

$$I_k = E_{2N-1} - E_{2N} = -\epsilon_k. \quad \text{II.21}$$

Al buscar un conjunto de espín orbitales que hicieran  $I_k$  estacionario se obtenía una ecuación equivalente a (II.18) y por tanto válida para los orbitales canónicos de Hartree-Fock y como consecuencia  $-\epsilon_k$  corresponde a la mejor aproximación del potencial de ionización en el modelo de partículas independientes.

Otra propiedad interesante la proporciona el teorema de Brillouin<sup>(\*)</sup>, el cual nos dice que si dos determinantes construidos de los orbitales de Hartree-Fock difieren en un espín orbital, el elemento de matriz que involucra estos dos orbitales es cero.

Si una configuración<sup>(\*)</sup> difiere del estado base por un espín orbital se dice que dicha configuración corresponde a una excitación simple, si difiere en dos espín orbitales entonces se habla de una excitación doble, y así sucesivamente. En estos términos, el teorema de Brillouin no se refiere a que las excitaciones simples no contribuyan a la energía total, ya que pueden existir elementos de matriz entre excitaciones simples y configuraciones de mayores excitaciones que no son cero y por tanto contribuyen a la energía total. Así pues, podemos enunciar el teorema de Brillouin de la siguiente forma:

Las configuraciones de excitaciones simples construidas a partir de espín orbitales ortogonales a los orbitales canónicos de Hartree-Fock no contribuyen a primer orden en la energía total.

Este teorema surge del hecho que la función de onda de Hartree-Fock es la mejor función de onda de un solo determinante y debe ser estacionaria

(\*) En el capítulo siguiente se define una configuración.

ante variaciones a primer orden.

Por último, el teorema de Müller-Plesset<sup>(15)</sup> asegura que la densidad de carga y la energía calculadas a partir de las funciones de Hartree-Fock son correctas a primer orden.

## CAPITULO III.

## METODO DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES.

## Introducción.

El método de interacción de configuraciones (I. C.) es una aplicación directa del método variacional de Ritz, ya que se obtiene al aplicar el principio variacional a una función de prueba que es escrita como combinación lineal de determinantes de Slater<sup>(16)</sup> en una base de espín orbitales. Estos espín orbitales se escogen de tal manera que satisfagan las condiciones de frontera y simetría.

Las características que hacen particularmente atractivo el método de interacción de configuraciones son principalmente las dos siguientes. Primero, es capaz, en principio, de proveer soluciones precisas de la ecuación de Schroedinger multielectrónica; y segundo, se trata de un método general aplicable a cualquier estado estacionario, además de no estar restringido a ciertos tipos de capas del sistema en cuestión<sup>(17)</sup>.

Como la función de onda total la podemos escribir como una combinación lineal de determinantes de Slater, esto garantiza que la función misma satisface la condición de antisimetría ante el intercambio de electrones.

Cuando el número de espín orbitales es finito, llamamos expansión I. C. completa a aquella que consiste de todos los determinantes que se pueden formar con dicha base. Cuando tenemos expansiones I. C. completas, las eigenfunciones y los eigenvalores de la matriz hamiltoniana son invariantes ante transformaciones lineales no singulares del conjunto.

### III.1. Las eigenfunciones de $\hat{H}$ .

Para sistemas atómicos multielectrónicos, el Hamiltoniano no relativista está definido por:

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{III.1}$$

Como  $\hat{H}$  conmuta con los operadores de momento angular<sup>(24)</sup>  $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$  y el operador de paridad  $\hat{P}$ , siendo estos multielectrónicos también, entonces las eigenfunciones de  $\hat{H}$  son también eigenfunciones de dichos operadores. Por esta razón es conveniente escoger funciones multielectrónicas que ya sean eigenfunciones de dichos operadores. Para esto hacemos uso del método de los operadores de proyección<sup>(18)</sup>.

La idea básica es obtener la componente con el tipo de simetría deseada de la función de onda original por medio de un operador  $\hat{O}$  que al actuar sobre la función de onda, aniquile todas las componentes excepto la seleccionada, la que sobrevive a la operación manteniendo su forma original.

Explícitamente el operador  $\hat{O}$  está definido como:

$$\hat{O}(M, k) = \prod_{l \neq k} \frac{\hat{M} - l}{k - l}, \quad \text{III.2}$$

donde  $\hat{M}$  es un operador que representa la simetría estudiada. La función de onda total satisface la ecuación:

$$M \Psi = k \Psi, \quad \text{III.3}$$

En esta ecuación  $k$  representa el eigenvalor de  $M$ . Si  $M$  corresponde a alguno de los operadores de momento angular orbital o de espín, resulta conveniente escribir dichos operadores en términos de los operadores de ascenso y descenso  $M_+$  y  $M_-$  respectivamente, de-

finidos por:

$$\begin{aligned}
 M_+ &= M_x + iM_y, \\
 M_- &= M_x - iM_y.
 \end{aligned}
 \tag{III.4}$$

En esta representación el operador de proyección toma la siguiente forma<sup>(18)</sup>:

$$\hat{O}(M, k) = (2k+1) \frac{(k+m)!}{(k-m)!} \sum_{\nu=0}^{k-m} (-1)^\nu \frac{M_-^{k-m+\nu} M_+^{k-m+\nu}}{\nu! (2k+\nu+1)!}, \tag{III.5}$$

en el que  $M$  puede ser cualquiera de los operadores  $\uparrow \delta S_z$ ;  $k(k+1)$  es el eigenvalor de  $M^2$ .

En la referencia (19) se discute el uso, a nivel computacional, de estos operadores.

### III.2. La expansión I. C. y la matriz hamiltoniana.

Los espín orbitales que generalmente se usan en una expansión I.C. son de la forma<sup>(20)</sup>:

$$\psi_{n\ell m_\ell m_s} = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \xi(r), \tag{III.6}$$

donde los  $Y_{\ell m_\ell}$  representa algún armónico esférico normalizado<sup>(22)</sup>, las  $\xi_{m_s}$  corresponde a alguna de las funciones de espín  $\alpha$  ó  $\beta$ , y las funciones radiales  $R_{n\ell}$  son combinaciones lineales de orbitales de Slater (OTS)

$$R_{n\ell} = \sum_j S_{j\ell} a_{j\ell}, \tag{III.7a}$$

$$S_{j\ell} = N_{j\ell} r^{(n_j\ell+1)} \exp[-z_{j\ell} r], \tag{III.7b}$$

siendo  $N_{j\ell}$  un factor de normalización definido como:

$$N_{j\ell} = (2z_{j\ell})^{n_j\ell+1/2} \cdot [(2n_{j\ell})!]. \tag{III.8}$$

Las funciones radiales  $R_{n\ell}$  son ortonormales para cada valor fijo de  $\ell$ , mientras que el exponente  $\frac{3}{2}$  se calcula por el

laborioso proceso de optimización.

A la selección de N índices  $k_1, k_2, \dots, k_N$  se le llama una configuración, donde a cada índice  $k_i$  le corresponde un par de números cuánticos  $n_i$ . Decimos que la configuración  $K$  es ordenada si los N índices satisfacen la desigualdad  $k_1 < k_2 < \dots < k_N$

Dada una configuración  $K$  podemos construir determinantes de Slater que son eigenfunciones del operador de paridad  $\hat{P}$  y los operadores de momento angular  $\hat{L}_z$  y  $\hat{S}_z$ . Así pues, la expansión I. C. se escribe como:

$$\Psi = \sum_{k_p} \phi_k^{(p)} a_{kp}, \quad \text{III } 9$$

donde los  $a_{kp}$  son los coeficientes variacionales y  $\phi_k^{(p)}$  es el p-ésimo elemento degenerado que ha sido proyectado y está definido <sup>(23)</sup> como:

$$\phi_k^{(p)} = \hat{O}(L^2, S^2) \left[ \sum_{\alpha=1}^p D_{k\alpha} b_{k\alpha}^{(p)} \right] = \sum_{\alpha=p}^{n_k} D_{k\alpha} C_{k\alpha}, \quad \text{III.10}$$

con  $\hat{O}(L^2, S^2)$  siendo el operador de proyección definido anteriormente. El índice  $\alpha$  corresponde al determinante  $D_{k\alpha}$  y  $n_k$  es el número máximo de determinantes que se pueden formar de la configuración  $K$ . Los coeficientes  $b_{k\alpha}$  se escogen de tal manera que el conjunto  $\{\phi_k^{(p)}\}$  sea ortonormal.

Para garantizar la ortogonalidad de las de las funciones en la expansión (III.9) se aplica el método de ortogonalización de Gramm-Schmidt <sup>(24)</sup>.

El paso siguiente es construir la matriz hamiltoniana en la base de las funciones proyectadas siendo sus elementos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 H_{KL}^{(P,Q)} &= \langle \phi_k^{(P)} | \hat{H} | \phi_L^{(Q)} \rangle \\
 &= \sum_{\alpha=1}^P \sum_{\beta=1}^{n_L} b_{k\alpha}^{(P)} c_{L\beta}^{(Q)} \langle D_{k\alpha} | \hat{H} | D_{L\beta} \rangle \\
 &= \sum_{\beta=1}^q \sum_{\alpha=p}^{n_k} b_{L\beta}^{(Q)} c_{k\alpha}^{(P)} \langle D_{k\alpha} | \hat{H} | D_{L\beta} \rangle. \quad \text{III.11}
 \end{aligned}$$

Habiendo calculado los elementos de la matriz hamiltoniana, entonces, regresando a la ecuación (II.12) se determina el valor de la energía  $E$  y los coeficientes  $C$  de la expansión.

La manera más usual de resolver este problema consiste en lo siguiente: primero se transforma la matriz hamiltoniana en forma tridiagonal<sup>(25) (26)</sup>. Esta forma se caracteriza en que todos los elementos de la matriz son cero a excepción de los que se encuentran en la diagonal principal y los correspondientes elementos de las diagonales adyacentes. Habiendo concluido la primera etapa, se calculan los eigenvalores de la matriz tridiagonal, que esencialmente son los mismos de la matriz original, al igual que los eigenvectores correspondientes.

En las referencias (27-29) se puede encontrar discusiones más profundas y detalladas acerca de los métodos de tridiagonalizar matrices.

Existen otros métodos para resolver este tipo de problemas, en los que se encuentran los iterativos<sup>(30-32)</sup>.

### III.3. Matriz Densidad y Orbitales Naturales.

Una vez que se ha construido la matriz hamiltoniana en la base de funciones proyectadas, podemos calcular la matriz densidad reducida. El interés de esta es que posee una representación compacta con información esencial presente en la función de onda, además definir los orbitales naturales (ON).

Se define la matriz densidad reducida de orden  $p$

$\Gamma^{(p)}$  correspondiente a una función de onda normalizada  $\Psi$  de  $N$  electrones ( $p \leq N$ ) como <sup>(23)</sup>:

$$\Gamma^{(p)}(\bar{x}|\bar{x}') \equiv \binom{N}{p} \int \Psi(\bar{x}, \bar{\sigma}) \Psi(\bar{x}', \bar{\sigma}) d\bar{\sigma}, \quad \text{III.12}$$

donde  $\bar{x} = (\bar{r}, \sigma)$ , representa las coordenadas espaciales  $\bar{r}$  y de espín  $\sigma$  de los primeros  $p$  electrones

$$\bar{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_p), \quad \text{III.13}$$

con  $x_\mu = (r_\mu, \sigma_\mu)$ . Análogamente  $\bar{y} = (s, \tau)$  representa las coordenadas de los  $N-p$  electrones restantes.

Al sumar sobre todas las coordenadas de espín, se obtiene la matriz densidad independiente del espín, esto es:

$$P^{(p)}(r|r') = \sum_{\sigma} \Gamma^{(p)}(r, \sigma | r', \sigma). \quad \text{III.14}$$

Para una expansión I. C. la matriz densidad reducida toma la forma:

$$\Gamma^{(p)}(x|x') = \sum_{s,t} c_t^* c_s \Gamma_{st}^{(p)}(x|x'), \quad \text{III.15}$$

en particular, la matriz densidad de primer orden independiente del espín es:

$$P(i|i') = \sum_{s,t} c_t^* c_s \rho_{st}(i|i'), \quad \text{III.16}$$

donde  $\rho_{st}$  representa a los elementos de la matriz  $\rho$  en la base de las funciones proyectadas.

El interés en la matriz densidad de primer orden es que se puede transformar en forma diagonal por medio de una transformación unitaria<sup>(34)</sup>, en la que la matriz diagonal satisface la ecuación de eigenvalores:

$$\int \chi_i = n_i \chi_i, \quad \text{III.17}$$

donde las eigenfunciones  $\chi_i$  se conocen como orbitales naturales (O. N.) de la función  $\Psi$ , y los eigenvalores  $n_i$  son los números de ocupación de los orbitales  $\chi_i$ . Estos números de ocupación satisfacen la condición siguiente:

$$0 \leq n_i \leq 1. \quad \text{III.18}$$

La expansión de los orbitales naturales en términos de un conjunto dado de orbitales se obtienen resolviendo el problema de eigenvalores par la correspondiente representación de la matriz  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ .

El interés en los orbitales naturales para cálculos I. C. se debe a que la función de onda converge rápidamente<sup>(35)</sup>, entendiéndose por esto que el número de términos en la expansión es un mínimo para una precisión dada. La validéz de este argumento ha sido demostrada los Löwdin<sup>(36)</sup> únicamente para el caso de dos electrones, aunque existe evidencia que es válido para más partículas.

## CAPITULO IV.

## Introducción.

En un estudio teórico del átomo de  $B^+$ , usando el método de interacción de configuraciones, Weiss<sup>(6)</sup> calculó, en 1973, las energías de los términos singlete y triplete S, P y D.

Por lo general, los cálculos teóricos concuerdan con los resultados experimentales, sin embargo una notable excepción es el segundo estado excitado  $2s3s \ ^1S$ , para el cual, la energía de excitación calculada por Weiss es alrededor de  $2700 \text{ cm}^{-1}$  mayor que la propuesta por Olm<sup>(5)</sup> en 1970, quién encontró un valor de  $135\ 594. \text{ cm}^{-1}$ . Como consecuencia, la longitud de onda teórica para la transición  $2s2p \ ^1P \rightarrow 2s3s \ ^1S$  es de  $1573 \text{ \AA}$ , en comparación con el valor experimental de  $1607.76 \text{ \AA}$ .

Este problema motivó la realización de nuevos estudios del espectro de  $B^+$ . I. Martinson y J. O. Ekberg<sup>(6)</sup>, reconsideran este espectro usando un monocromador en el UV lejano, mientras que este trabajo corresponde a la primera parte de un nuevo estudio teórico para calcular la energía del estado  $2s3s \ ^1S$  usando el método de interacción de configuraciones.

Los cálculos atómicos pueden ser clasificados, de acuerdo a su precisión, en sencillos y complejos, refiriendome a los complejos como cálculos de alta precisión, esto es, cuando el error en la longitud de onda sea menor de  $1 \text{ \AA}$ . En estos términos el cálculo del estado  $2s3s \ ^1S$  resulta ser complicado dada la precisión que se requiere para la interpretación correcta de las longitudes de onda que aparecen de las transiciones en que se encuentra involucrado dicho estado.

El camino a seguir es, calcular la energía del primer estado excita-

do  $2p^2 \ ^1S$ , cuya base es indispensable para el cálculo de estado  $2s3s \ ^1S$ , y encontrar el valor de la energía del primer estado excitado de la simetría  $\ ^1P$ . En estos dos cálculos suponemos que el carozo  $1s^2$  es el mismo, por lo que podemos mantenerlo fijo y considerar únicamente las excitaciones simples y dobles de los orbitales en la capa de valencia(\*).

Así pues, es evidente que los resultados que aparecen en este trabajo son comparativos con los que se encuentran en las referencias (5) y (37), dejando para un trabajo posterior la segunda parte del cálculo del segundo estado excitado de la simetría  $\ ^1S$ .

A este nivel de aproximación se verifican las longitudes de onda entre las transiciones que involucran los estados estudiados, y se determinan los patrones de convergencia en términos de las contribuciones de los orbitales individuales, por medio de los cuales se pueden predecir las contribuciones de los orbitales con número cuántico  $l$  grande ( $l \gg 6$ ).

#### IV. 1. Funciones de $N$ electrones.

Como las eigenfunciones del Hamiltoniano lo son también de los operadores de momento angular orbital y de espín, estas funciones, llamadas funciones L-S, se obtienen como proyecciones antisimétricas y sucesivamente ortogonalizadas. Con estas funciones se forma la base en que se escriben los determinantes de Slater para expandir la función de onda.

Cuando existen degeneraciones, entonces las diferentes funciones se caracterizan por los acoplamientos internos de los grupos de electrones (37).

Para una base de orbitales dada, todas las posibles funciones que se obtienen son guardadas, dentro del programa I. C., en un archivo (llamado archivo maestro) que posee una lista de números en correspondencia uno a uno con las funciones L-S.

(\* ver tablas I y II.

TABLA I.

Caracterización de la configuración de referencia.

$$s_1^2 s_2 s_3$$

Excitaciones simples y dobles.

$s_2$	---	$s_i$
$s_2$	---	$s_3$
$s_3$	---	$s_i$
$s_3$	---	$s_2$
$s_2 s_3$	---	$s_i s_j$
$s_2 s_3$	---	$s_i s_i$
$s_2 s_3$	---	$p_i p_j$
$s_2 s_3$	---	$p_i p_i$
$s_2 s_3$	---	$d_i d_j$
$s_2 s_3$	---	$d_i d_i$
$s_2 s_3$	---	$f_i f_j$
$s_2 s_3$	---	$f_i f_i$

las degeneraciones mayores o iguales a dos aparecen en las excitaciones triples.

TABLA II.

Caracterización de la configuración de referencia.

$$s_1^2 s_2 p_1$$

Excitaciones simples y dobles.

$$s_2 \text{ --- } s_i$$

$$s_2 \text{ --- } d_i$$

$$s_2 p_1 \text{ --- } s_i p_i$$

$$s_2 p_1 \text{ --- } p_i d_i$$

$$s_2 p_1 \text{ --- } d_i f_i$$

las degeneraciones mayores que uno aparecen en las excitaciones triples.

Para una discusión teórica más profunda y detalles computacionales se puede consultar las referencias (38) y (39).

#### IV. 2. Cálculo para la capa de valencia de los estados $2p^2\ ^1S$ y $2s3p\ ^1P$ de $B^+$ .

El punto de partida para cualquier aproximación I. C. es la selección de una configuración de referencia. En los presentes cálculos dichas configuraciones de referencia se han formado con orbitales de Hartree-Fock.

La base empleada para comenzar el cálculo, en ambos casos es pequeña, formada con la configuración de referencia (orbitales de Hartree-Fock) más orbitales tipo Slater (OTS).

La optimización para el estado  $2p^2\ ^1S$  se comienza con dos OTS de simetría s y dos de simetría p además de los orbitales incluidos en la configuración de referencia.

Los orbitales s son optimizados, primero secuencialmente y luego en forma cíclica. De manera análoga se optimizan los orbitales p. Habiendo optimizado los orbitales s y los orbitales p, se añaden orbitales de las respectivas simetrías optimizándolos uno a uno en la forma descrita antes, quedando finalmente con diez orbitales de simetría s y siete orbitales p. La distribución de estos orbitales se muestra en la tabla III.

Concluida esta primera etapa de optimización, se añaden secuencialmente orbitales de simetría d y de simetría f, los que se van optimizando tal y como se incrementan. Así pues la base final consta de  $10s7p5d4f$ . En la tabla III se muestra la distribución de la base así como sus respectivos parámetros variacionales, sus radios promedio medidos en Bohr y sus contribuciones a la energía.

La optimización de los OTS se concluye cuando la contribución de los últimos orbitales para cada simetría es del orden de  $10^{-6}$ .

El valor de energía calculada en esta base es:

$$E = 128172.0 \text{ cm}^{-1}$$

Para el cálculo del estado  $2s3p\ ^1P$ , la base empleada está formada por  $7s9p4d3f$ , con la configuración de referencia formada con orbitales de Hartree-Fock.

La optimización se comienza con una base de dos OIS de simetría s y dos de simetría p más los correspondientes orbitales que forman la configuración de referencia.

El procedimiento de optimización es análogo al anterior, excepto que la distribución de los orbitales es distinto como se puede apreciar en la tabla IV.

La energía calculada para este estado es:

$$E = -144255.2 \text{ cm}^{-1}$$

Estas energías son medidas respecto del estado base de  $B^+$ .

Para realizar el cálculo total, después de aproximar la capa de valencia, se consideran todas las excitaciones posibles de la configuración incluyendo aquellas en las que los orbitales del carozo  $1s^2$  intervienen, siendo estas las excitaciones triples y cuádruples, con las que se hace la expansión I. C..

Por lo general, una vez concluido parcialmente el cálculo, se encuentra que la función de onda es complicada y no se asegura que la convergencia sea rápida debido a la cantidad de términos que posee. Este problema se elimina usando orbitales naturales (ON), los que se obtienen después de calcular la matriz densidad de primer orden. Una vez calculados los ON, la función de onda se escribe en términos de estos, encontrándose que el número de términos en la función de onda es mínimo siendo más sencilla su interpretación física<sup>(40)</sup>, además de asegurar que la función de onda converge rápidamente<sup>(41)</sup>.

En algunos casos es posible tener configuraciones de referencia con ON<sup>(42)</sup>.

## IV. 3. Patrones de convergencia.

El estudio del patrón de convergencia de una expansión I.C. se analiza en términos de las contribuciones de las contribuciones a la energía de los orbitales.

Se definen los incrementos de energía  $\Delta E_{il}$  como:

$$\Delta E_{il} = E(-il) - E(-(i+1)l),$$

donde  $E(-il)$  es la energía variacional de la base sin incluir los orbitales  $jl$ ,

En trabajos anteriores <sup>(43)</sup> <sup>(44)</sup> se demuestra que las contribuciones obedecen una ley empírica de la forma:

$$\Delta E_{il} = -B_1 (i+1/2)^{-b_1},$$

donde  $B_1$  y  $b_1$  son constantes.

Para el estado  $2p^2 \ ^1S$ , esta ecuación toma la forma:

$$\Delta E_{il} = -B_1 (i+1/2)^{-5},$$

con

$$B_1 = 0.51 \text{ para } l=1,$$

$$B_1 = 14.9 \text{ para } l \geq 2.$$

Cuando se añaden orbitales para un valor de  $l$  fijo, los incrementos angulares a la energía se determinan por:

$$\Delta E_l = -3.72(1+3/2)^{-4}$$

Para el estado  $2s3p \ ^1P$ , se encuentra que:

$$\Delta E_{il} = -B_1 (i+1/2)^{-5}$$

con

$$B_1 = 1.52 \text{ para } l=1 ,$$

$$B_1 = 3.76 \text{ para } l \geq 2 ,$$

y

$$\Delta E_l = 0.94 (l+3/2)^{-4} .$$

Para ninguno de los dos casos fué posible encontrar un patrón de convergencia para  $l=0$ , debido a que la contribuciones a la energía no se obtuvieron para los orbitales  $s$  como se puede apreciar en las tablas III y IV.

TABLA III.

Orbital	Parámetro variacional	$\langle r \rangle$ Bohr	$E_{i1}$ (AU)
1s <sub>HF</sub>	4.43	0.34	---
1s <sub>HF</sub>	7.75	0.2	---
2s <sub>HF</sub>	1.46	1.71	---
3s <sub>HF</sub>	5.43	0.64	---
3s	0.85	4.11	---
4s	0.95	4.73	---
5s	3.50	1.57	488.44
6s	6.45	1.01	.66:66
7s	1.34	5.6	11.10
8s	1.44	5.9	4.62
2p	1.88	1.32	---
4p	1.76	2.55	---
3p	3.85	0.91	193:61
5p	3.325	1.65	118.61
4p	0.862	5.22	72.91
5p	2.9	1.89	24.71
6p	3.5	1.85	8.19
3d	1.58	2.21	11916.27
4d	1.77	2.54	927.22
5d	2.97	1.85	209.38
6d	3.2	2.03	59.56
7d	4.3	1.74	16.68

TABLA III.

(cont.)

Orbital	Parámetro variacional	$\langle r \rangle$ Bohrs	$E_{il}$ ( $\mu H$ )
4f	2.1	2.2152	1552.59
5f	3.675	1.4965	261.5
6f	3.65	1.78	68.71
7f	3.82	1.96	20.54

---

TABLA IV.

Orbital	Parámetro variacional	$\langle r \rangle$ Bohrs	$E_{il}$ ( $\mu H$ )
1s	4.43	0.3386	---
1s	7.666	0.195	---
2s	0.686	3.644	---
3s	0.81	4.32	---
3s	2.26	1.548	---
4s	1.2	3.75	192.29
2p	2.56426	0.97	---
2p	1.10955	2.25	---
3p	0.724	4.834	---
4p	1.482	3.03	1471.92
3p	4.36	0.80	53.38
4p	3.2	1.40	15.74

TABLA IV.

(cont.)

Orbital	Parámetro variacional	$\langle r \rangle$ Bohrs	$E_{11} (\mu H)$
5p	3.6	1.527	2.23
6p	1.4	4.643	1.66
3d	2.17	1.65	2040.0
4d	0.885	5.08	1792.7
5d	2.97	1.85	217.3
6d	1.38	4.71	33.7
4f	2.9	1.55	134.25
5f	1.26	4.36	32.95
6f	1.48	4.39	7.94

---

#### IV.4 Resultados.

Como se muestra en la figura 1, el primer estado excitado de la simetría  $^1S$  de  $B^+$  es el estado  $1s^2 2p^2$ . En la expansión I.C. encontramos que el término correspondiente a la configuración  $1s^2 2s 3s$  resulta ser dominante tanto como la configuración  $1s^2 2p^2$ . De esto se puede decir que la base optimizada en este trabajo para el primer estado excitado será necesaria para calcular la función de onda del segundo estado excitado.

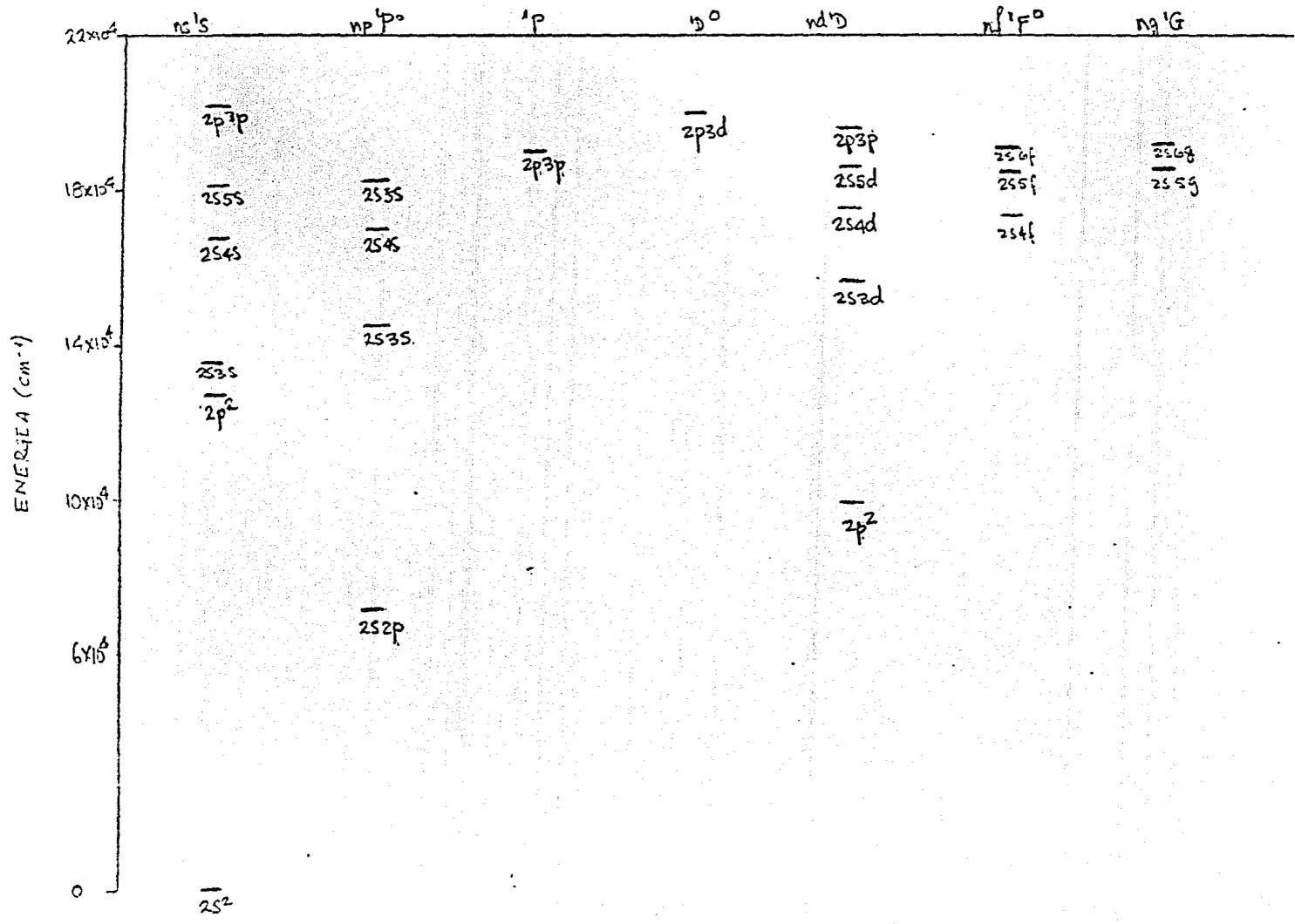
En la sección anterior se muestran explícitamente los patrones de convergencia para las contribuciones a la energía  $\Delta E_{i_2}$  de los orbitales en la capa de valencia de los estados estudiados y que resultaron ser proporcionales a  $(i+l+1/2)^{-5}$ . Las contribuciones armónicas globales  $\Delta E_L$  son determinadas conforme a una expresión empírica que resulta ser proporcional a  $(l+3/2)^{-4}$ . En contraste, Bunge<sup>(43)</sup> y Silverstone et al.<sup>(44)</sup> encontraron expresiones proporcionales a  $(i+l+1/2)^{-6}$  y  $(l+1/2)^{-4}$ , respectivamente.

Las causas por las cuales los patrones de convergencia que hemos obtenido en este trabajo decaen decaen como el inverso de la quinta potencia y no de la sexta potencia pudiera deberse a que la cantidad de funciones de base que se optimizan para representar la función de onda, no es lo suficientemente completa, o bien, pudiera suceder que alguno de los orbitales de base no fué optimizado debidamente.

Es importante notar que, si bien no hemos podido

FIGURA 1.

NIVELES DE ENERGIA DE LOS SINGLETES DE  $O^+$



detectar un patrón de convergencia significativo para los OTS de la simetría s, la contribución del último orbital s optimizado es de alrededor 5 microhartrees, lo que hace suponer que el error de truncamiento en las funciones de tipo s es efectivamente despreciable.

En la tabla V se muestran los valores numéricos de las energías calculadas en este trabajo, así como las reportadas por Olme, siendo ambas calculadas respecto del estado base  $1s^2 2s^2 \ ^1S$ .

Tabla V. Valores de las energías calculadas y experimentales para los estados  $\ ^1S$  y  $\ ^1P$  de  $B^+$ .

Configuración del estado.	E calculada*	E experimental	Error
$1s^2 2p^2 \ ^1S$	128172. $\text{cm}^{-1}$	127661.59 $\text{cm}^{-1}$	510.41 $\text{cm}^{-1}$
$1s^2 2s3p \ ^1P$	144255.1 $\text{cm}^{-1}$	144103.17 $\text{cm}^{-1}$	151.93 $\text{cm}^{-1}$

\*  $R_\infty = 109737.3177(83) \text{ cm}^{-1}$

Según Weiss, la longitud de onda en la transición  $1s^2 2s3s \ ^1S \rightarrow 1s^2 2s2p \ ^1P$  es  $\lambda = 1573\text{\AA}$  contra  $\lambda = 1607.76\text{\AA}$  observada por Olme. Si se supone que las energías experimentales son correctas entonces los resultados de Weiss con respecto a los de Olme, tienen un error de aproximadamente  $1374 \text{ cm}^{-1}$ .

De la tabla V se observa que la energía de transición calculada para  $1s^2 2p^2 \ ^1S \rightarrow 1s^2 2s3p \ ^1P$  es alrededor de  $361 \text{ cm}^{-1}$ , esto es cuatro veces menor que en el cálculo de Weiss.

Existe la posibilidad de mejorar significativamente los cálculos discutidos. Las etapas a seguir en orden de importancia:

tancia, son las siguientes:

- a) Introducir en el desarrollo I.C. excitaciones  $1s^2s$  y  $1s^2p$ . Se espera que estas eliminen la mayor parte de la discrepancia entre el valor teórico y el experimental en la energía de transición.
- b) Agregar funciones optimizadas de tipo g, h e i. lo cuál hicimos con anterioridad en extensos estudios sobre el espectro de B neutro, los cuales fueron postergados debido a que su conclusión demandaba servicios computacionales que no disponíamos en el momento.
- c) Introducir las excitaciones triples y cuádruples mas significativas, esto es, aquellas en las que intervienen los orbitales virtuales que aparecen en las excitaciones simples y dbles con coeficientes de magnitud apreciable.
- d) Agregar las excitaciones  $1s^2$  de la capa K. Estas pueden dar efectos del orden de  $10$  a  $40 \text{ cm}^{-1}$  a las energías de transición.
- e) finalmente sería de interés tener cálculos relativistas a nivel de la aproximación de Hartree-Fock.

Una vez caracterizadas las dificultades y estimados los errores correspondientes en el cálculo de la energía de transición  $\Delta E$  ya mencionada, podemos llevar a cabo el cálculo para el segundo estado excitado y de allí poder hacer una predicción ponderada sobre el  $\lambda$  correspondiente a la transición  $1s^2 2s 3s \ ^1S \rightarrow 1s^2 2s 2p \ ^1P$ , ya calculada por Weiss, pero en evidente conflicto con la asignación experimental de Olme.

#### IV. Conclusiones.

Usamos el método de interacción de configuraciones para aproximar las energías de los estados  $1s^2 2p^2 \ ^1S$  y  $1s^2 2s 3p \ ^1P$ , que son necesarias para verificar las energías experimentales reportadas por Olme.

Lo importante del presente trabajo es que ahora tenemos un punto de partida para calcular la energía del segundo estado excitado de la simetría  $\ ^1S$ .

Encontramos que la función de onda del estado  $1s^2 2p^2 \ ^1S$  contiene una mezcla significativa del estado  $1s^2 2s 3s \ ^1S$ , que se observa al analizar el desarrollo I.C., donde los coeficientes variables correspondientes a dichas configuraciones son dominantes y con valor numérico del mismo orden. Así pues, la base que optimizamos en el presente trabajo es aproximadamente la misma para representar la función de onda del segundo estado excitado de la simetría  $\ ^1S$ , y nos da una idea del número de funciones de cada tipo que son necesarias para aproximar con una precisión predeterminada.

El patrón de convergencia para la energía  $\Delta E_{ic}$ , que encontramos, resultó ser proporcional a la expresión empírica  $(i+l+1/2)^{-5}$ . El hecho de que esta expresión ocurra como el inverso de la quinta potencia en vez de una inversa a la sexta potencia como se reporta en los trabajos de Bunge<sup>( )</sup> y de Silverstone et al.<sup>( )</sup> sugiere que la convergencia efectiva del método I.C. sobre la serie isoeléctrica del He es más pobre que el simple carozo  $1s^2$  para los estados estudiados en el presente trabajo.

El error de la energía de transición que encontramos, resultó ser aproximadamente cuatro veces menor que para los cálculos realizados por Weiss.

APENDICE A.

Las ecuaciones de Hartree-ock.

Consideremos la capa cerrada de un átomo la cuál contiene  $2n$  electrónes. Los  $n$  orbitales estarán doblemente ocupados y la eigenfunción para el sistema se aproximadamente la función de determinante siguiente:

$$\phi = \frac{A}{\sqrt{(2n)!}} U_1(1)\alpha(1) U_1(2)\beta(2) \dots U_n(2n-1)\alpha(2n-1) U_n(2n)\beta(2n) \quad A.0$$

El operador Hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H} = \sum_i f_i + \sum_{i>j} g_{ij} \quad A.1$$

donde  $f_i$  es el Hamiltoniano de un electrón dentro del potencial producido por el núcleo y  $g_{ij}$  es la interacción electrostática entre pares de electrones.

La energía del sistema está dada por el valor esperado del Hamiltoniano, esto es:

$$E = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \quad A.2$$

De acuerdo al principio variacional, se debe satisfacer que  $\delta E = 0$  para pequeñas variaciones de  $\phi$ .

Definamos los siguientes operadores, conocidos como operadores de coulomb y de intercambio respectrivamente:

$$J_i(1) U_k(1) = U_k(1) \int U_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} U_i(2) d\tau_2 \quad A.3a$$

$$K_i(1) U_k(1) = U_i(1) \int U_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} U_k(2) d\tau_2 \quad A.3b$$

En la expresión para  $K_i$ ,  $U_k$  representa cualquier otro orbital.

En términos de los operadores definidos antes, ahora consideremos las siguientes integrales:

$$H_i = \langle u_i | f | u_i \rangle, \quad A.4a$$

$$J_{ij} = \langle u_j | \hat{J}_i | u_j \rangle = \langle u_i | \hat{J}_j | u_j \rangle, \quad A.4b$$

$$K_{ij} = \langle u_j | \hat{K}_i | u_j \rangle = \langle u_i | \hat{K}_j | u_i \rangle. \quad A.4c$$

La ecuación (A.2) la podemos escribir como:

$$E = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = 2 \sum_i' \hat{H}_i + \sum_{i,j}' (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}), \quad A.5$$

donde los factores de 2 en (A.5) aparecen debido a que los orbitales están doblemente ocupados.

Al aplicar el principio variacional a la ecuación (A.5) se encuentra que:

$$\left[ \sum_i' \hat{H}_i + \sum_j' (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] u_i = \sum_j' \epsilon_{ij} u_j. \quad A.6$$

Este sistema de ecuaciones es conocido como ecuaciones de hartree-Fock, a partir de ellas se define el operador de Fock:

$$\hat{F} = \sum_i' \hat{H}_i + \sum_j' (2\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad A.7$$

así pues el sistema se escribe como:

$$\hat{F} u_i = \sum_j' \epsilon_{ij} u_j, \quad A.8$$

Siempre es posible encontrar un conjunto de orbitales tales que la matriz de  $\epsilon$  sea diagonal, con lo cual la ecuación (A.8) queda como:

$$\hat{F} u_i = \epsilon_i u_i. \quad A.9$$

La energía total para la capa cerrada es ahora:

$$E = \sum_i' (H_i + \epsilon_i). \quad A.10$$

## REFERENCIAS.

1. A. W. Weiss, Phys. Rev. 162,7(1967);A. W. Weiss, Jour. Chem. Phys. 47,3573(1967).
2. P.O. Lowdin, Phys. Rev. 97,1490(1955);R.K. Nebest,Rev. Mod. Phys. 33,28(1961)
3. I.S. Bowen and R.A. Milikan, Phys. Rev. 26, 316(1925)
4. U. Litzén, Physica Scripta 1,251(1970)
5. A. Olme, Physica Scripta 1, 256(1970)
6. A.W. Weiss, Atomic Spectroscopy. University of Lund. Annual Report(1968)
7. F. Pilar, Elementary Quantum Chemistry Mc.Graw Hill Book Co. (1968)
8. R. Stevenson, Multiplet Structure of Atoms and Molecules (1965)
9. J.K.L. MacDonald, Phys. Rev. 43,830(1933)
10. E.A. Hylleras, Z. Phys. 65,769(1930)
11. H. Shull and P.O. Lowdin, Phys. Rev. 110,1466(1960).
12. C.C.J. Roothan, Rev. Mod. Phys. 21,67(1951)
13. T.A. Koopmans, Physica 1,104(1933)
14. L. Brillouin, "Les Champs 'self-consistents' de Hartree et Fock", Hermann et Cie. Paris. 1934.
15. C. Møller and M.S. Plesset, Phys. Rev. 46,618(1934)
16. J.C. Slater, Phys. Rev. 34,1293(1929)
17. I. Shavitt
18. P.O. Lowdin, Rev. Mod. Phys. 36,966(1964)
19. C.F. Bunge and A. Bunge, Jour. Comp. Phys. 3,409(1971)
20. A. Bunge, Jour. Chem. Phys. 53,20(1970);E. Clementi and C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Tables 14,177(1974)
21. C.F. Bunge and A. Bunge, Int. Jour. Quantum Chem. VII,927(1973)
22. Puede consultarse cualquier texto de Física Matemática.
23. C.F. Bunge and A. Bunge, Int.J. Quantum Chem. 7,927(1973)
24. Ver ref. 22.
25. J.H. Wilkinson and C. Reinsch, Linear Algebra volII Springer N.Y.(197