

37

281



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SOLUCIONES PRECISAS DE LA ECUACION DE  
SCHRÖDINGER PARA ATOMOS DE TRES  
ELECTRONES ESTADO FUNDAMENTAL DEL LITIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

OLIVERIO JITRIK MERCADO

MEXICO, D. F.

1991

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

## I N D I C E

INTRODUCCION.....	p. 1
CAPITULO I.....	p. 4
1. <i>Hamiltoniano no relativista</i> .....	p. 4
2. <i>Métodos aproximativos</i> .....	p. 5
CAPITULO II .....	p. 19
1. <i>Modelo de campo central</i> .....	p. 19
2. <i>Desdoblamiento de los niveles de Campo Central</i> .....	p. 28
3. <i>Hartree-Fock</i> .....	p. 35
4. <i>Más allá de Hartree-Fock</i> .....	p. 38
CAPITULO III.....	p. 41
<i>Eigenfunciones de simetría</i>	
1. <i>Simetrías y constantes de movimiento</i> .....	p. 41
2. <i>Momento angular y paridad</i> .....	p. 49
3. <i>Construcción de eigenfunciones LS</i> .....	p. 54
4. <i>Degeneración en LS</i> .....	p. 59
5. <i>Construcción del espacio LS degenerado</i> .....	p. 62
CAPITULO IV.....	p. 69
<i>Interacción de configuraciones</i>	
1. <i>Función de onda</i> .....	p. 69
2. <i>Construcción de una lista de eigenfunciones de simetría</i> ..	p. 70
3. <i>Elementos de matriz</i> .....	p. 72
4. <i>Contribución de cada configuración a la energía</i> .....	p. 72
CAPITULO V.....	p. 73
1. <i>Introducción</i> .....	p. 73
1.1. <i>Cálculos previos</i> .....	p. 73
1.2. <i>Excitaciones presentes en la IC</i> .....	p. 74
1.3. <i>Configuraciones permitidas</i> .....	p. 74
1.4. <i>Base de primitivas y truncamiento</i> .....	p. 78
1.5. <i>Hipótesis sobre truncamientos</i> .....	p. 79
2. <i>Optimización de la base y cálculo de <math>\Delta^{1^2 2^2}</math></i> .....	p. 80
2.1. <i>Método</i> .....	p. 80
2.2. <i>Saturación y obtención de la base final</i> .....	p. 81
2.3. <i>Truncamiento de la expansión radial</i> .....	p. 87
2.4. <i>Truncamiento de la expansión angular</i> .....	p. 90
2.5. <i><math>\Delta^{1^2 2^2}</math></i> .....	p. 92
2.6. <i>Estrategias de optimización</i> .....	p. 92
2.7. <i>Cómputo</i> .....	p. 93

CAPITULO VI.....	p. 95
1. <i>Estimación de <math>\Delta^{15}</math></i> .....	p. 95
2. <i>Incertidumbre (<math>\epsilon</math>)</i> .....	p. 97
3. <i>Inclusión de excitaciones triples y cálculo de E(base)</i> ....	p.100
4. <i>Correcciones</i> .....	p.103
5. <i>Resultado final</i> .....	p.104
6. <i>Conclusiones</i> .....	p.104
 BIBLIOGRAFIA.....	 p.107

## INTRODUCCION.

El actual desarrollo, en Física Atómica, de programas de cómputo sumamente eficientes y la disponibilidad de computadoras para correrlos permite realizar investigaciones que en otro contexto sería impensable llevar a cabo. De acuerdo con la disponibilidad actual de recursos de cómputo en la UNAM, que parece ser ilimitada para estos propósitos, se espera correlativamente obtener muchos resultados empleando tiempos razonables, lo que en otras palabras significa bajo costo.

No obstante, el objetivo de esta investigación se concretó en un momento anterior, previamente a la aparición de dichas posibilidades de cómputo; ese objetivo fue calcular la energía no relativista del estado fundamental  $1s^2 2s$  ( $^2S$ ) del Litio, de la manera más precisa posible, con una función variacional expresada como una Interacción de Configuraciones (IC). Tal función consiste en una combinación lineal de funciones de  $N$  electrones independientes, funciones que, para satisfacer el requisito de simetría permutacional, son determinantes de Slater contruidos a partir de un conjunto de espinorbitales, o combinaciones lineales de determinantes de Slater, para satisfacer requisitos de simetría rotacional y de paridad en la función de onda.

¿Porqué escogimos el Litio como especie a estudiar? Ocurre que las especies con tres electrones parecen constituir el parteaguas entre los sistemas que pueden abordarse claramente con funciones de  $r, r^{-1}$ , y aquellos con  $N \geq 4$ , para los cuales no hay por ahora mas remedio que abordar con métodos orbitales, en

teoría menos poderosos, como ser el de IC. Surge, entonces, el interés por comparar lo que se logra con el primer método, que posee el potencial, aunque no necesariamente la capacidad actual, de dar resultados muy precisos, con resultados obtenidos con IC para, de alguna forma, probar exhaustivamente tanto los alcances de IC en la búsqueda de alta precisión como la efectividad actual de los métodos  $(r_{1,1})^{-1}$ . El "menor poder" de los métodos orbitales se refiere en general al número de funciones de base requeridas para lograr la alta precisión en un cálculo y, consecuentemente al alto requerimiento de recursos computacionales, ya que la matriz  $H$  a diagonalizar resulta, con mucha aproximación, proporcional al coeficiente binomial entre el número de funciones de base y  $N$ .

El otro elemento de comparación es la existencia, para sistemas con tres electrones, de resultados semiempíricos para la energía no relativista, obtenidos a partir de la energía experimental (relativista) y restándole a este valor estimaciones *ab initio* de términos relativistas. El grado de confiabilidad de los métodos semiempíricos es poco conocido y está sujeto tanto a la validez de la teoría utilizada como a la calidad de las funciones de onda empleadas.

Para aspirar a obtener resultados cercanos al valor exacto con IC habrá necesariamente que encontrar la forma de simular el empleo de una base infinita y de una infinidad de configuraciones. Esto puede hacerse mediante el ajuste de patrones de convergencia a los datos empíricos que va arrojando el cálculo al ir incrementando el número de funciones de base. Estos patrones de convergencia son obtenidos en su forma analítica a partir de investigaciones previas con datos empíricos (pero no experimenta-

les), y a veces con argumentos teóricos.

Incorporando esta posibilidad, un cálculo con IC puede arrojar números muy cercanos al número exacto, que desde luego no se conoce *a priori*. Además, el método provee un margen de error bien determinado.

En contrapartida, los cálculos con  $r_{ij}$ , potencialmente más precisos, no brindan de manera natural criterios para estimar estos márgenes de error.

Hay que aceptar que la precisión en los resultados de un cálculo se logra, por desgracia, casi siempre a costa de una fácil visualización de "significado físico" en la solución, virtud que parece reservada exclusivamente a los métodos de campo autoconsistente como ser Hartree-Fock, en Partículas Independientes.

Los capítulos están agrupados por pares con unidad temática. En los Capítulos I y II se intenta glosar los diferentes niveles de aproximación para buscar resultados en el estudio de un átomo, constituyen, por lo tanto, una suerte de introducción.

Los Capítulos III y IV exponen en términos generales cómo se construyen los constituyentes de la IC, funciones con valores  $L$  y  $S$  definidos. Se deja pendiente la cuestión de índole "práctica", pero de gran dificultad, de cómo se calculan los elementos de matriz de  $H$  y su posterior diagonalización.

Finalmente, los resultados concretos de la investigación y las conclusiones se encuentran en los Capítulos V y VI, en los que inicialmente se expone el par de resultados que motivaron el cálculo.

## CAPITULO 1

### 1. Hamiltoniano no relativista

Para encontrar la energía y otras cantidades físicas de un sistema de partículas es necesario resolver la ecuación de Schrödinger, siempre y cuando los efectos relativistas no sean demasiado grandes y se deba entonces recurrir desde el inicio a la ecuación de Dirac.

Ahora bien, pensar en resolver la ecuación de Schrödinger para un hamiltoniano que solamente incluye la energía cinética y las interacciones electrostáticas no resulta de ningún modo una tarea despreciable. Para átomos, este hamiltoniano *no relativista*  $H_n$ , viene dado por:

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

(1.1)

(En unidades atómicas o hartrees, donde 1 hartree =  $e^2/a_0$ , eV y se hace  $\hbar = m = e = 1$ )

La consideración de  $H_n$ , supone obvias aproximaciones y por lo tanto la adopción de un modelo cuyos elementos son:

a)  $H_n$ , no contiene ningún término de origen relativista, ni siquiera el más significativo, a saber la interacción espín órbita. Este término se vuelve indispensable para átomos pesados ( $Z$  grande). Con igual razón, las interacciones entre momentos angulares orbitales y de espín de los electrones corren la misma suerte.

b) Usualmente se desprecia el término de polarización de masa, dado por:

$$-\frac{1}{2} \nabla_i \cdot \nabla_j, i \neq j$$

c) De igual manera, se supone que el núcleo no tiene extensión espacial, es decir que se considera puntual. Por lo tanto, lo único que nos interesa del núcleo es su masa y su carga Z.

El objetivo del presente trabajo es determinar el eigenvalor y la eigenfunción, para el estado fundamental del litio, de la ecuación:

$$H_{nr} \Psi_i(1, \dots, N) = E \Psi_i(1, \dots, N)$$

(1.2)

Los índices  $1, \dots, N$  denotan las coordenadas espaciales y de espín de los electrones:

$$i = (x_i, \xi_i)$$

(1.3)

El primer obstáculo que se presenta para aspirar a resolver (1.2) es el término repulsivo coulombiano que aparece en  $H_{nr}$ , para sistemas que contengan más de una partícula. No se ha hallado sistema de coordenadas que permita la separación de la ecuación (1.2). Afortunadamente, los métodos de aproximación a los que se

refiero más adelante constituyen una herramienta poderosa que permite, en muchos casos, encontrar soluciones a (1.2) con grados de precisión satisfactorios.

## 2. Métodos aproximativos

Para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger se utilizan esencialmente dos métodos: la teoría de perturbaciones y el método variacional.

En teoría de perturbaciones se utilizan soluciones conocidas de otros sistemas y se tiene en cuenta la peculiaridad del sistema a estudiar como una perturbación  $V$ . En esta perspectiva, hay que resolver (1.2) suponiendo que  $H = H_0 + V$  y  $V \ll H_0$  y que se dispone de la colección de funciones  $\psi_i^{(0)}$  y eigenvalores  $E_i^{(0)}$ , que son solución del caso sin perturbar o a orden cero:

$$H_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}$$

(1.4)

Una aplicación burda sería tomar para el átomo de Helio un producto de dos funciones hidrogenoides, como si la repulsión electrostática no estuviera presente, e incorporar a esta última como la perturbación a  $H_0$ . La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos resulta muy efectiva para calcular desdoblamientos de energía a causa de interacciones, aunque no posee la generalidad del método variacional en cuanto a funciones de onda.

El método que vamos a emplear, de aplicación general, es el llamado "método variacional" (fundamentado independientemente por

Rayleigh, Schrödinger y Ritz), adaptable a problemas de diverso grado de complejidad. Su filosofía es simple y consiste en la proposición de una solución  $\xi$  (denominada función de prueba) para la ecuación (1.2), que dependerá de uno o varios parámetros, respecto a los cuales se buscará el mínimo del funcional

$\langle H \rangle = E(\xi)$ , es decir E, la energía del sistema.

La primera aproximación a la solución de un problema real parte de la elección de  $H = H_0$ , (elementos a), b) y c)). Ya establecido parte del modelo físico desde tales elementos surge otro nivel de aproximación en la elección de  $\xi$ . Esta elección constituye también un problema de criterio físico y su éxito se mide por la precisión de los resultados obtenidos.

Para empezar, las funciones de prueba tienen que ser normalizables y cuadráticamente integrables. Además,  $\xi$  tiene que cumplir condiciones acordes con las siguientes propiedades generales de  $H_0$ , y de la solución exacta  $\Psi$  :

a)  $H_0$  no distingue a ningún electrón en particular, en la suposición de que son partículas idénticas. Esto implica que

$$[P(1, \dots, N), H_0] = 0$$

(1.5)

donde  $P(1, \dots, N)$  es el operador que intercambia a todas las partículas. Su conmutación con  $H_0$  implica  $P(1, \dots, N)\Psi = p\Psi$ , es decir que  $\Psi$  es función propia de  $P(1, \dots, N)$  con autovalor p. Matemáticamente, sólo para  $N = 2$  se garantiza que p se restringe a 1 o -1, es decir que se caracterizan todas las funciones según

sean simétricas ante el intercambio ( $p=1$ ) o antisimétricas ante la misma operación ( $p=-1$ ). Aunque esta restricción no es aplicable a  $N > 2$ , la confirmación observacional de que sólo hay en la naturaleza bosones y fermiones, hace que se impongan funciones que sean necesariamente simétricas o antisimétricas. En el caso de electrones vamos a imponer que también la función de prueba sea antisimétrica y se satisfaga el Principio de Pauli.

b)  $H_n$  es invariante ante el cambio de las coordenadas espaciales  $(x, y, z)$  por  $(-x, -y, -z)$ . Esto implica que

$$[P, H_n] = 0, \text{ si } P\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$$

(1.6)

donde  $P$  es el operador de Paridad.

Se implica que

$$P\psi = \pm \psi$$

(1.7)

lo cual significa que  $\psi$  tiene paridad definida; será par (+) o impar (-).

c) La invariancia de  $H_n$  ante rotaciones implica que  $L$ , momento angular orbital total del sistema y  $S$ , espín total, se conserven. Por lo tanto  $\psi$  cumple con

$$L^2 \Psi = L(L+1) \Psi \quad \text{y} \quad S^2 \Psi = S(S+1) \Psi$$

(1.8)

Por supuesto, el momento angular total  $J = L + S$ , se va a conservar, aun si  $H$  incluye interacción espín orbita.

Todas estas propiedades de  $\Psi$  se traducen en exigencias sobre la función de prueba  $\xi$ .

En el capítulo II se considerarán las imposiciones b) y c) en forma más extensa.

En cuanto al método variacional, hay que encontrar la función  $\xi$  tal que

$$E(\xi) = \frac{\langle \xi | H | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle}$$

(1.9)

sea un extremo respecto a  $\xi$ , la función de prueba.

(La denominación  $\xi$  es para distinguirla de la función  $\Psi$ , solución exacta de (1.2)). Si  $\xi$  difiere de  $\Psi$  en una variación de primer orden:

$$\xi = \Psi + \delta \Psi$$

(1.10)

resulta que

$$E(\Phi) = \langle H_{nr} \rangle_{\Phi} = E + \frac{\langle \delta H_{nr} - \delta E \Psi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (1.11)$$

lo cual implica que la energía obtenida  $E(\Phi)$  solo difiere de la energía exacta a segundo orden en  $\delta\Psi$ .

El principio variacional implica entonces que  $E(\Phi)$  es estacionaria ante pequeñas variaciones en  $\Phi$ :

$$\delta E(\Phi) = 0 \quad (1.12)$$

Este hecho tiene como consecuencia final que  $\Phi$  satisface necesariamente la ecuación de Schrödinger:

$$H\Phi = \lambda\Phi \quad (1.13)$$

y puede identificarse a  $\lambda$ , el multiplicador de Lagrange asociado, con  $E(\Phi)$ .

Sin pérdida de generalidad, se puede suponer una  $\Phi$  expresada en la base de funciones propias de  $H$  (exactas),  $(\Psi_i)$ :

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (1.14)$$

Si calculamos  $E(\Phi)$  con esta  $\Phi$  propuesta se tiene

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\langle \sum_i c_i \Psi_i | H | \sum_j c_j \Psi_j \rangle}{\langle \sum_i c_i \Psi_i | \sum_j c_j \Psi_j \rangle}$$

$$\frac{\sum_i c_i c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle}{\sum_i c_i c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}$$

$$\frac{\sum_i c_i^2 E_i}{\sum_i c_i^2}$$

$$\sum_i c_i^2 E_i$$

(1.15)

ya que  $(\Psi_i)$  es un conjunto ortonormal.

Entonces

$$E(\Phi) = \langle H \rangle = \sum_i c_i^2 E_i > \sum_i c_i^2 E_0 = E_0 = E(\Phi) > E_0$$

(1.16)

si  $E_0$  es la energía exacta del estado base.

Se saca de aquí el criterio de que siempre hay que buscar funciones de prueba tales que la energía obtenida  $E(\Phi)$  sea lo más baja posible, ya que se busca precisamente calcular la energía del estado base.

Dado que la función de prueba es conocida en su forma analítica, se puede obtener un mínimo para el funcional  $E(\Psi)$ , haciendo valer la condición

$$\frac{\delta}{\delta \gamma} E(\Psi, \gamma) = 0 \quad (1.17)$$

donde  $\gamma$  es algún o algunos parámetros contenidos en  $\Psi$ .

La ecuación (1.2) puede ser traducida en una ecuación matricial si se quiere hallar un estado  $\Psi_i$  expresado en cierta base del espacio de Hilbert de  $N$  partículas. En efecto, se plantea

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^{\infty} \phi_k C_{ki} \quad (1.18)$$

que resulta equivalente al producto de matrices

$$\Psi_i = \Theta C_i \quad (1.19)$$

donde

$$\Phi = [\phi_1, \phi_2, \dots] \text{ y } C_1 = \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix}$$

(1.20)

Si definimos la integral de traslape

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \Delta_{ij} = \Phi^* \Phi = \Delta ,$$

(1.21)

sustituimos (1.19) en (1.2) y multiplicamos la ecuación por  $\Phi^*$  se tiene

$$H C_1 = E_1 \Delta C_1$$

(1.22)

donde H es

$$H = \Phi^* H \Phi$$

(1.23)

y constituye la representación del hamiltoniano en la base  $\{\phi_i\}$  que suponemos finita para tener una matriz cuadrada finita.

La solución no trivial de (1.22) se logra si

$$\det(\mathbf{E}-\mathbf{E}_i\mathbf{A})=0$$

(1.24)

llevando a la necesidad de resolver una ecuación característica para encontrar los eigenvalores  $E_i$ . Ya que a cada  $E_i$  corresponde en general un eigenvector columna  $C_i$ , diferente, se puede reemplazar el sistema de ecuaciones (1.22) por una sola ecuación matricial

$$\mathbf{E}\mathbf{C}=\mathbf{A}\mathbf{C}$$

(1.25)

o

$$\mathbf{E}\mathbf{C}=\mathbf{C}\mathbf{E}$$

(1.26)

si la base  $\{\mathbf{E}_i\}$  es ortonormal; donde

$$\mathbf{C}=[C_1 C_2 \dots C_i \dots] \text{ y } \mathbf{E}=\begin{matrix} E_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{matrix}$$

(1.27)

La ecuación (1.19) puede reescribirse como

$$\Psi = C \phi, \text{ si } \Psi = [\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_r, \dots]$$

(1.28)

Es claro que

$$C^{-1} H C = E$$

(1.29)

Lo que significa que encontrar los eigenvectores de  $H$  es equivalente a diagonalizar la matriz hamiltoniana  $H$ .

La ecuación (1.12) se aplica al funcional  $E(\Phi)$ , siendo  $\Phi$  nuevamente la función de prueba, expresada en una base ortonormal truncada de funciones

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \phi_i c_{i\alpha}$$

(1.30)

Nuevamente, si

$$\Phi = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n]$$

(1.31)

y

$$H \cdot \Phi = E \Phi \quad \text{y} \quad C_k = \begin{bmatrix} C_{1k} \\ C_{2k} \\ \vdots \\ C_{nk} \end{bmatrix}$$

(1.32)

$E(\Phi)$  puede escribirse como

$$E(\Phi) = \frac{\int \Phi H \Phi}{\int \Phi^2}$$

(1.33)

La aplicación del principio variacional deriva entonces en que debe satisfacerse, análogamente a (1.13), la ecuación de Schrödinger (1.26), pero para la función de prueba  $\Phi$

$$H\Phi = E\Phi$$

(1.34)

Se concluye de ello que la solución de la ecuación secular y la consiguiente diagonalización de  $H$  satisfacen el principio variacional, y los parámetros lineales  $c_k$  solución son precisamente aquellos que minimizan al funcional  $E(\Phi)$ .

En general, se puede demostrar que naturalmente puede disponerse de un límite inferior en la búsqueda de la energía de estados excitados  $\psi_n$ ,  $n > 1$ . Aunque la relación

$$E_n(\Phi) \geq E_n$$

(1.35)

siempre se cumpla<sup>2</sup> en la obtención de los eigenvalores de  $H$  (al resolver la ecuación secular), se van a obtener resultados deficientes en la energía a menos que se proponga una función de prueba  $\Phi$ , que minimice el  $n$ -ésimo eigenvalor de la ecuación secular.

Las funciones de prueba en términos generales se pueden dividir en dos clases.<sup>3</sup> Aquellas cuyo argumento contiene las distancias interelectrónicas  $r_{ij}$ , y otras que consisten en expansiones infinitas de funciones de base que sólo dependen de las coordenadas individuales  $1, 2, \dots, N$  de los electrones, incluidas en los llamados "métodos orbitales", extensivos también a la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos. Los métodos con funciones con  $r_{ij}$  presentan complicaciones prácticamente inabordable para átomos de más de 4 electrones, pero resultan muy efectivos para dos electrones<sup>4</sup>, y como se verá en el capítulo V<sup>6</sup>, para especies con tres electrones.

En el segundo caso se tienen expansiones de la forma

$$\psi = \sum_i f_i c_i$$

(1.36)

Los constituyentes naturales de estas expansiones serán productos de funciones de un electrón:

$$f_i = \prod_k \phi_k$$

(1.37)

Este enfoque, en tanto se tiene como componentes de las expansiones productos de espinorbitales o, como veremos, determinantes de Slater, está sustentado en un modelo de partículas independientes o de Campo Central y conviene estudiar tales constituyentes. El modelo constituye una primera aproximación, a nivel del hamiltoniano, para construir con sus eigenfunciones exactas las funciones aproximadas de  $H_{\text{el}}$ , manifestadas en las expansiones (1.3) y (1.4).

## CAPITULO II

### 1. Modelo de campo central

Es claro que eliminar operadores de dos cuerpos en el Hamiltoniano (I.1) implica que la ecuación (I.2) sea perfectamente separable en ecuaciones para cada electrón si la solución es el producto de funciones monoeléctricas, o espinorbitales. Este producto de densidades volumétricas de probabilidad es análogo a la probabilidad clásica de cierto suceso, definido como la ocurrencia simultánea de varios eventos independientes, en cuyo caso se tendrá una probabilidad que es el producto de las probabilidades de los eventos independientes.

En la ecuación (I.2), una solución general puede escribirse como

$$\Psi' = \Psi'(x_1, \dots, x_p, \sigma_1, \dots, \sigma_p)$$

(II.1)

cuyo argumento contiene las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones, y la prima indica que es una función en general sin simetría ante la operación de intercambio. Si se toma el Hamiltoniano definido por (I.1),  $H_{\dots}$ , puesto que no depende de espín, se puede separar (I.2) en coordenadas espaciales y de espín, de lo que resulta que  $\Psi'$  puede expresarse como

$$\Psi' = \Phi(x_1, \dots, x_p) \chi(\sigma_1, \dots, \sigma_p)$$

(II.2)

Si se supone que las partículas son independientes (que no interactúan), es decir que la función de onda es solución de una ecuación de valores y funciones propias para un Hamiltoniano que

a su vez sólo sea una suma de operadores monoeléctricos, existe separabilidad en las coordenadas espaciales y de espín de cada electrón y  $\Psi'$  adquiere la forma de un producto de Hartree:

$$\Psi' = \phi(x_1, \dots, x_p) \chi(\sigma_1, \dots, \sigma_p) = \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi_p(x_p) \chi_1(\sigma_1) \dots \chi_p(\sigma_p)$$

$$= \prod \phi_k(x_k) \times \chi_k(\sigma_k) = \prod S_k(k)$$

(11.3)

donde

$$S_k(k) = \phi_k(x_k) \chi_k(\sigma_k)$$

(11.4)

es una función de un electrón, es decir un espinorbital. La antisimetría de  $\Psi$  (exigencia (a)) se satisface aplicando  $A$ , operador que antisimetriza cualquier estado.  $A$  es denominado antisimetrizador, entonces:

$$\Psi = A\Psi' = A\left(\prod S_k(i)\right)$$

(11.5)

De este modo, se obtiene un determinante de Slater construido con espinorbitales:

$$\Psi = A \Psi' = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} S_1(1) & S_2(1) & S_3(1) & \dots & S_N(1) \\ S_1(2) & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_1(N) & \dots & \dots & \dots & S_N(N) \end{vmatrix}$$

(11.6)

y como sólo puede haber dos funciones de espín,  $\alpha$  y  $\beta$ , el determinante se puede expresar alternativamente en la notación

$$\begin{aligned} |S_1(1) \\ S_2(2) \\ \dots \\ S_N(N)| &= |S_1(1) \dots S_N(N)| = |\phi_1(1) \alpha(1) \dots \phi_k(k) \beta(k)| \\ &= | \phi_1(1) \dots \overline{\phi_k(k)} | \end{aligned} \quad (11.7)$$

donde la barra horizontal indica que hay una función de espín  $\beta$  que multiplica al orbital. La ausencia de barra horizontal indica función de espín  $\alpha$ .

La función  $\Psi'$ , que no cumple requerimientos de simetría ante intercambio de partículas idénticas, es por supuesto solución de (1.2) y es posible escribirla factorizando la parte orbital y de espín, según (11.2). Pero conviene advertir que si se aplica a  $\Psi'$  el antisimetrizador, según (11.5) se llega para  $\Psi$  (antisimétrica) a una expresión que por lo general no es separable en un producto

$$\Psi = \Phi^{o,s}(x_1, \dots, x_N) \times \chi^{o,s}(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$$

(11.8)

en el que los superíndices alternados significan que para obtener una función total antisimétrica hay que adoptar una función orbital antisimétrica y una función de espín simétrica o viceversa.

Por este motivo es absolutamente necesario tomar espinorbitales desde el comienzo y a partir de ellos construir funciones antisimétricas de  $N$  partículas como determinantes de Slater.

Hay que recalcar que tomar un determinante de Slater en vez de un producto de Hartree como función de prueba es irrelevante si se tiene un Hamiltoniano de partículas independientes; se va a seguir cumpliendo  $E = \sum E_i$ , donde  $E_i$  es la energía del  $i$ -ésimo orbital constitutivo del determinante.

Sin embargo, si incorporamos el término  $(r_{ij})^{-1}$  al hamiltoniano y se calcula la energía

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

(11.9)

la integral diferirá en un término de intercambio al ser evaluada con un producto de Hartree o un determinante de Slater.

Los productos de Hartree y determinantes de Slater constituyen entonces soluciones estrictas para un Hamiltoniano de  $N$  partículas en el que no se consideren operadores de dos cuerpos. Esta característica abarca, por supuesto, desde el punto de vista matemático, cualquier hamiltoniano que sea una suma de operadores monoeléctricos. Cualquiera de estos Hamiltonianos y sus soluciones conforman lo que se denomina modelo de partículas independientes.

La elección del mejor Hamiltoniano de partículas independientes se hace considerando la repulsión coulombiana interelectrónica, suponiendo que ésta se puede aproximar de una manera promedio como una energía potencial central  $V_c(r)$  que actúa sobre cada electrón. Esta aproximación de Campo Central, mantendrá productos monoeléctricos y determinantes de Slater permitiendo asignar, hasta donde sea posible, un significado a los números cuánticos de cada electrón. Se puede suponer que estos números corresponden a "cuasielectrones".

En el átomo de hidrógeno se tiene un centro de fuerzas que está en el núcleo y un electrón que está sujeto únicamente a un potencial central Coulombiano  $-Z/r$ . Esto permite la separación de la ecuación de valores propios en una parte radial y en otra angular que lleva a la solución para la energía y los estados; los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , aparecen por fuerza si se buscan soluciones univaluadas y cuadráticamente integrables. En general, para cualquier campo de fuerzas centrales, la parte angular de la solución será necesariamente un armónico esférico, de modo que el resultado trasciende el caso particular del campo coulombiano del hidrógeno.

En la aproximación central se plantea un hamiltoniano definido como:

$$H_{oc} = \sum_1^N h_1$$

(11.10)

si

$$h_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} + V_c^1(x_1)$$

(11.11)

si se busca una solución para la ecuación de valores propios

$$H_{oc} \Psi = E \Psi$$

(11.12)

resulta evidente que el producto

$$\Psi = \prod_1 \phi_1$$

(11.13)

es solución, cumpliéndose necesariamente

$$E = \sum_1 e_1$$

(11.14)

y separándose la ecuación en expresiones:

$$h_1 \phi_1 - e_1 \phi_1 - \nabla_1^2 \phi_1 - 2(e_1 - V_c^1(x_1)) \phi_1 = 0$$

(11.15)

a resolver para  $\xi_i$  y  $E_i$  de cada electrón  $i$  sujeto a un campo central  $V_c(r_i)$ .

Esta ecuación es similar a la del átomo de hidrógeno, en la cual la energía potencial proviene de un campo coulombiano:

$$V_c^i(r) = -\frac{Z_i}{r_i} \quad (11.16)$$

En coordenadas esféricas, la solución se expresa:

$$\psi_i = R_{n_i, l_i}(r_i) Y_{l_i, m_{l_i}}(\theta_i, \phi_i) \quad (11.17)$$

Se puede omitir los índices recordando que (11.15) se resuelve para cada electrón. La energía se encuentra resolviendo para la parte radial de (11.15)\*:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + 2(E - V_c(r)) R = 0 \quad (11.18)$$

Se puede definir una energía potencial efectiva:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_c(r) + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (11.19)$$

y, sin conocer la forma exacta de  $V_c(r)$ , se puede cualitativamente predecir la relación entre  $V_{\text{eff}}(r)$  y la energía para cada orbital. Dado que  $V_c(r)$  corresponde a un potencial atractivo

$$V_c(x) \rightarrow 0, \text{ si } x \rightarrow \infty ; \text{ y } V_c(x) \rightarrow -\frac{a}{r}, \text{ si } x \rightarrow 0$$

(11.20)

Si se grafica  $V_{e_l}(r)$  vs.  $r$  se obtienen curvas, que según la figura (1.11) pierden profundidad a medida que  $l$  crece, ya que el segundo término de (11.19) es positivo. Los estados tendrán mayor energía a mayor  $l$  y estarán menos ligados.

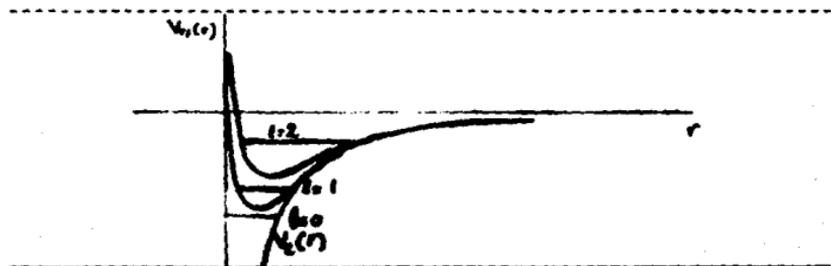


Figura (1.11). Gráfica de  $V_{e_l}$  contra  $r$ .

Omitimos el espín en esta discusión por no depender el hamiltoniano de estas "variables", pero podemos incorporarlo directamente ya que todo lo dicho es válido para espinorbitales (1.3).

De todo ello se concluye que en un modelo de partículas independientes como campo central la energía depende de  $n$ ,  $l$ ,  $m$  y  $s$ .

diferencia del átomo de hidrógeno, también depende del valor de  $l$ .

Se puede asociar un determinante de Slater a cierta configuración electrónica, que debe entenderse como una partición  $(w_1, w_2, \dots, w_n)$  particular de los  $N$  electrones en cierto conjunto de  $M$  orbitales,  $M \geq N$ , o, lo que es lo mismo, la designación del par de números cuánticos  $n, l$  para todos los electrones:

$$(n_1, l_1)^{w_1} (n_2, l_2)^{w_2} \dots$$

(11.21)

En cada "subcapa"  $n, l$  pueden acomodarse  $2(2l+1)$  electrones.

El principio de construcción (*Aufbau*), válido hasta 20 electrones aproximadamente (en el cual se van llenando subcapas de acuerdo con el principio de Pauli en orden creciente de energía), está sustentado en los elementos de la precedente exposición. Se cumple en este caso que la energía de un electrón "situado" en un orbital  $\xi_{n,l}$  será mayor a medida que la suma  $n + l$  sea más grande.

Por supuesto, cuando ya se conoce el Hamiltoniano central que promedia sobre cada electrón las interacciones electrostáticas y su autofunción (un determinante de Slater), la energía se debe calcular con el hamiltoniano correcto,  $H_{\dots}$ .

La mejor solución antisimétrica en este modelo, en cuanto se optimiza la energía, será la de Hartree-Fock, de la cual, a partir de un principio variacional y un cálculo autoconsistente de los potenciales centrales, se encuentra los  $R_{n,l}(r)$  óptimos

que conforman los espinorbitales (1.7) de un determinante de Slater.

## 2. Desdoblamiento de los niveles de Campo Central

Se puede recurrir a la teoría de perturbaciones y analizar, a primer orden, cuál es el efecto de la inclusión del término repulsivo interelectrónico y del término espín órbita al mejor hamiltoniano de partículas independientes,  $H_0$ . Podemos entonces considerar el hamiltoniano expresado por

$$H = H_{00} + V_1 + V_2 \quad (11.22)$$

donde

$$V_1 = \sum_{i < j} (r_{ij})^{-1} - \sum_i V_c^i(x_i) \quad (11.23)$$

y

$$V_2 = \sum_i \zeta(x_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i, \quad \zeta(x_i) = \left(\frac{1}{2c^2}\right) \frac{1}{\hbar^2} V_c^i(x_i) \quad (11.24)$$

es la interacción espín órbita, cuyo origen relativista a bajas velocidades en  $c$  no será detallado.

Estas interacciones poseen magnitudes opuestas según  $Z$ . En átomos ligeros el término coulombiano es predominante, mientras que en átomos pesados es el término espín órbita el que domina.

Esta divergencia define, como veremos, dos esquemas extremos de acoplamiento de momentos angulares, LS y JJ. En el primer caso, el análisis de espectros enseña que los niveles de energía están relativamente muy separados para diferentes configuraciones. Cada uno de estos niveles aparece a su vez separado en subniveles muy definidos, correspondientes a valores diferentes de L y S. Estos subniveles LS se desdoblan, por último, como consecuencia de la pequeña perturbación  $V_2$ , de modo que la distancia entre estos últimos subniveles es mucho menor que la distancia entre cada subnivel LS.

Para estudiar la inclusión de  $1/r$ , al hamiltoniano  $H_{LS}$ , conformando  $H_{LS}$ , puede considerarse a  $V_1$  como perturbación a  $H_{LS}$ , y los resultados son aplicables cualitativamente a la diagonalización directa de  $H_{LS}$ .

Hay que diagonalizar  $V_1$  en el subespacio  $V(n_1, l_1, m_{11}, m_{12}; n_2, l_2, m_{21}, m_{22}, \dots)$  de estados propios de  $H_{0cc}$ , pertenecientes al nivel degenerado  $E_{0cc}$ , que es la energía de cada configuración en partículas independientes, dada por

$$E = \sum_i \epsilon(n_i, l_i)$$

(11.25)

recordando que el potencial central efectivo, ecuación (11.19), por no ser coulombiano  $V_1(r)$ , provoca que la energía no sólo dependa de  $n$  sino también de  $l$ .

Los valores propios obtenidos al resolver la ecuación secular en la diagonalización de  $V_1$ , constituyen los diferentes

incrementos de energía respecto a  $E_{\dots}$ , que estarán por encima de este valor, ya que la repulsión interelectrónica tiene signo positivo. Entonces la degeneración se rompe parcialmente ante la presencia de  $V_1$ .

Cada nivel  $E(n, l)$  está  $2(2l+1)$  veces degenerado, a causa de los diferentes  $m_l$  y  $m_s$ , para un par  $n, l$  dado y las dos posibles proyecciones de espín. Es claro que esta situación es para un solo electrón, la degeneración total para una configuración  $n_1, l_1; n_2, l_2; \dots; n_g, l_g$  será  $2(2l_1 + 1) \times 2(2l_2 + 1) \times \dots \times 2(2l_g + 1)$ , si los  $n_i, l_i$  son todos diferentes.

Si  $w$  es el número de electrones con energía  $E(n, l)$ , es decir electrones equivalentes (configuraciones  $(nl)^w$ ) con degeneración  $g = 2(2l + 1)$ , se tienen capas cerradas para  $w=g$ , y capas abiertas para  $w < g$ . En este caso la degeneración total es

$$\binom{g}{w}$$

(11.26)

que es el número total de determinantes de Slater que se pueden construir a partir de un conjunto de  $g$  espinorbitales posibles (sin repetición, por Pauli) con la misma energía  $E_c(n, l)$  de Campo Central para esa configuración.

La manera de realizar uno de estos cálculos en la base de  $V$  formada por los determinantes que son funciones propias de  $M_z$ , consiste en que, dado que los determinantes de Slater son siempre funciones propias de  $S_z$  y  $L_z$ , hay que agruparlos según sus valores de  $M_z$  y  $M_L$ , ya que bloques con diferentes eigenvalores

dan elementos de matriz de  $V_1$  nulos. Se puede entonces diagonalizar  $V_1$  en cada uno de estos subespacios, para obtener como valores propios a los subniveles de  $E_{\dots}$ .

El desdoblamiento aparece naturalmente si se tiene en cuenta de antemano la simetría de  $V_1$ , y por lo tanto es conveniente construir una base del subespacio  $V$  con funciones propias de  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$ ,  $S_z$ , es decir,  $\{|L M_L S M_S\rangle\}$ . Debido a que estos operadores conmutan con  $V_1$ , su matriz es diagonal en esta base:

$$\langle L M_L S M_S | V_1 | L' M'_L S' M'_S \rangle = \Omega_{L M_L L' M'_L} \delta_{L L'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{S S'} \delta_{M_S M'_S}$$

(11.27)

si

$$\Omega_{L M_L} = \langle L M_L S M_S | V_1 | L M_L S M_S \rangle$$

(11.28)

y, por lo tanto, los elementos de matriz  $\Omega_{L M_L}$  diagonales serán los subniveles de energía, caracterizados únicamente por  $L$  y  $S$ , pero no por  $M_L$  ni  $M_S$ , porque  $V_1$  conmuta con  $L_z$ ,  $L_x$ ,  $S_x$ ,  $S_y$ .

Los argumentos son extensibles a la diagonalización directa de  $H_{\dots}$ , pues  $H_{\dots}$  conmuta con  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$ , y  $S_z$ , en este caso:

$$\langle L M_L S M_S | H_{\dots} | L' M'_L S' M'_S \rangle = K_{L M_L L' M'_L} \delta_{L L'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{S S'} \delta_{M_S M'_S}$$

(11.29)

( $K_{L M_L}$  es el elemento de matriz no nulo).

Los niveles de la energía de  $H_{n,}$  en acoplamiento LS se caracterizan entonces por un término (LS), definido por

$$2S+1L,$$

Si no se desea construir la base ( $|L M_L S M_S\rangle$ ) en la cual  $H_{n,}$  o  $V,$  son diagonales se puede aplicar, para dos electrones, la regla de suma de Slater<sup>10</sup>, en la base de los determinantes compatibles con la configuración. Debido a que se puede diagonalizar  $V,$  o  $H_{n,}$  en cada bloque de determinantes con iguales valores de  $M_L$  y  $M_S$  se van a poder obtener, en el caso de  $H_{n,}$ , sus funciones propias y por lo tanto también funciones propias de  $L^2,$   $L_z,$   $S^2,$  y  $S_z$  en los subespacios que definen a cada bloque. Si se conocen los términos posibles de la configuración habrá, según lo anteriormente expuesto, muchos bloques diferentes de  $1 \times 1,$  lo que implica que estos determinantes de Slater por si solos son funciones propias de  $L^2,$   $L_z,$   $S^2,$  y  $S_z$  con valores propios  $L, S, M_L$  y  $M_S,$  si  $M_L$  y  $M_S$  son compatibles con alguno de los valores  $L$  y  $S$  posibles. La regla de Slater se basa en el teorema de que la traza de una matriz no depende de la representación, lo que implica que puede evitarse la diagonalización del bloque caracterizado por los determinantes con valores de  $M_L$  y  $M_S$  compatibles con todos los términos LS posibles. En efecto, igualamos la suma de los elementos diagonales de la matriz respecto a estos determinantes, a la traza de la matriz en la representación ( $|L M_L S M_S\rangle$ ), que es evidentemente la suma de la energía de todos los términos LS posibles, que no se conoce, pero, a partir de los bloques  $1 \times 1$  mencionados conocemos la energía de todos excepto

la de un término, que podemos despejar de la igualdad de las trazas.

Por ejemplo, para una configuración  $p^1$ , se puede conocer directamente la energía de los términos  $^1P$  y  $^1D$  evaluando

$$\langle p^1 p^1 | H_{el} | p^1 p^1 \rangle + \langle p^1 \bar{p}^1 | H_{el} | p^1 \bar{p}^1 \rangle = E(^1P) + E(^1D) \quad (11.30)$$

De la suma de los elementos de matriz diagonales:

$$\langle p^1 \bar{p}^1 | H_{el} | p^1 \bar{p}^1 \rangle + \langle p^1 \bar{p}^1 | H_{el} | p^1 \bar{p}^1 \rangle + \langle p^1 \bar{p}^1 | H_{el} | p^1 \bar{p}^1 \rangle = 2\alpha \epsilon_{p^1} \quad (11.31)$$

se despeja el valor de la energía de  $^1S$ :

$$2\alpha = E(^1S) + E(^1P) + E(^1D) = E(^1S) = 2\alpha - E(^1P) - E(^1D) \quad (11.32)$$

La búsqueda de autofunciones de  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$ , y  $S_z$  y de los números cuánticos  $L$  y  $S$  correspondientes implica que los momentos angulares orbitales  $l_1, l_2, \dots, l_N$  y  $s_1, s_2, \dots, s_N$  están fuertemente acoplados para conformar respectivamente  $L$  y  $S$ , o, lo que es lo mismo, se sigue la secuencia de acoplamiento

$$l_1, l_2, \dots, l_N [L] \quad s_1, s_2, \dots, s_N [S] J.$$

Según (11.29), se tiene que la matriz  $H_{el}$  es diagonal en bloques caracterizados por diferentes pares  $L S$ . De este modo, cada bloque está también caracterizado por un valor propio que será la energía correspondiente a ese par, con degeneración

$(2L+1)(2S+1)$ , a causa de los diferentes valores de  $M_L$  y  $M_S$  posibles para los valores determinados de  $L$  y  $S$ .

Se puede demostrar que

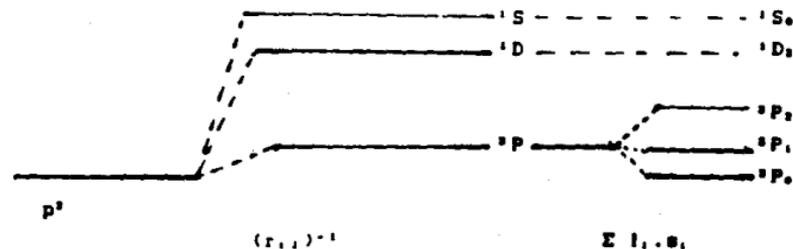
$$\sum_{J} (2L+1)(2S+1) = \sum_{J} (2J+1) = \binom{2L+2S+1}{V}$$

(11.33)

lo que enseña que  $V$  y el conjunto de las funciones LS construidas a partir de sus elementos tienen, como debía esperarse, la misma dimensión.

La figura (2.11) muestra cómo se desdobla, en el acoplamiento LS, un nivel de campo central, la energía de la configuración  $p^2$  del Carbono.

Figura (2.11). *desdoblamiento de los niveles de energía de Campo Central al incorporar interacciones al hamiltoniano.*



Cada nivel LS, bien definido al tomar  $H_{L,S}$ , se desdoblará a su vez, por el efecto de  $V_2$ , en subniveles caracterizados por diferentes valores de  $J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ . Si se toma para diagonalizar  $V_2$  una base de vectores propios de un operador que conmute con  $V_2$  (y con  $H_{L,S}$ ),  $V_2$  resulta ser diagonal en esa base. Este es el caso de  $J^2$  y  $J_z$ , que conmutan con  $H_{L,S}$ ,  $L^2$  y  $S^2$ , y la base compuesta de sus eigenvectores se puede construir a partir de la base  $(|L S M_L M_S\rangle)$ . La nueva base o representación será  $(|L S J M\rangle)$ . Esto sintetiza el acoplamiento LS. Las diferencias de energía son grandes entre niveles LS y cada uno de estos niveles se desdobla en múltipletes cercanos entre sí. Por esta razón, hay que buscar primero la representación  $(|L M_L S M_S\rangle)$ , funciones propias de operadores que conmutan con  $H_{L,S}$  y a partir de ahí construir  $(|L S J M\rangle)$ .

Para átomos con  $Z$  grande se vuelve válido otro esquema de acoplamiento, el acoplamiento  $jj$ , ya que el término espin órbita ( $V_2$ ) se vuelve decisivo y la repulsión coulombiana puede ser considerada como una pequeña perturbación. La secuencia que se sigue en este caso es  $l_1 s_1 [j_1] l_2 s_2 [j_2] J$ .

### 3. Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock (HF), como se mencionó, constituye el límite de precisión a que puede aspirar el modelo de Campo Central o partículas independientes. Por esta razón cuando se habla, en textos especializados, de "partículas independientes" se está refiriendo a HF. Se supone inicialmente un

hamiltoniano  $H_{el}$  (II.10) que motiva una solución en forma de producto de espinorbitales, o, más generalmente, un determinante de Slater construido con tales funciones, ya que  $H_{el}$  es, al igual que  $H_{el}$ , invariante ante permutaciones de los  $N$  electrones. En cualquier solución de HF se establece como requisito primario que los espinorbitales constitutivos del determinante sean ortogonales, sin exigir necesariamente que las partes radiales lo sean.

Una determinación precisa del estado requiere también que la función de onda sea función propia de los operadores  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$ , y  $S_z$ , aunque esta condición no pueda cumplirse, en general, para un solo determinante de Slater y se necesite una combinación lineal de ellos (Ver capítulo III). Los espinorbitales van a ser de la forma

$$\phi(r, \theta, \phi, \sigma) = \frac{1}{r} P(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{\sigma}$$

(II.34)

sin que la forma de  $P(r)$  se conozca hasta resolver las ecuaciones de HF.

Las exigencias de dependencia en la parte radial de diferentes conjuntos de números cuánticos define diversos modelos de HF\*. El modelo más común supone que la parte radial depende sólo de  $n$  y  $l$ , es decir  $P(r) = P_{nl}(r)$  y se conoce en la literatura como RHF (*restricted HF*) o simplemente HF y va a requerir de tantas funciones radiales como subcapas  $n, l$ . Siguiendo esta línea se llega al modelo en el cual se supone que  $R(r)$  tiene dependen-

cia en los 4 números cuánticos  $n, l, m_l, m_s$ . Es decir,  $P(r) = P_{nlm_l m_s}(r)$ . Este modelo es conocido como UHF (*unrestricted HF*).

Se puede proponer una función de onda expresada como un solo determinante de Slater  $D$ , constituido por espinorbitales ocupados, lo cuál supone, en RHF, que la energía que arrojará el método va a ser un promedio de las energías de los términos LS que produce la configuración representada por el determinante. En el modelo UHF es natural la posibilidad de un solo determinante.

En general, las ecuaciones de HF para encontrar la parte radial  $P(r)$  se obtienen de la condición estacionaria en  $\langle H_{el} \rangle$  ante variaciones de los espinorbitales  $\phi_i$ , es decir  $\delta \langle H_{el} \rangle = 0$  con el agregado de ortogonalidad en los espinorbitales. En el marco de RHF donde  $P(r) = P_{nl}(r)$  representa la parte radial de cada subcapa la condición se manifiesta como:

$$\delta \langle \psi | H_{el} | \psi \rangle - \sum_{nlm} \lambda_{nlm} \int P_{nl}^*(r) P_{nl}(r) dr = 0$$

(11.35)

$\psi$  es la función antisimétrica de los  $N$  electrones, y puede ser una combinación lineal de determinantes de Slater.

Las ecuaciones integrodiferenciales resultantes no permiten una solución directa para  $P_{nl}(r)$ , pues los operadores también dependen de la solución. En consecuencia se requieren métodos autoconsistentes iterativos para obtener los orbitales en forma numérica. El potencial central  $V_{el}(r)$  de la ecuación (11.11) se puede identificar con operadores monoeléctricos que resultan de pseudo ecuaciones de valores propios para cada electrón, obteni-

das al transformar las soluciones de las ecuaciones originales con transformaciones unitarias.

Métodos de tipo Roothaan<sup>10</sup> permiten resolver las ecuaciones de HF expresando los  $R_{i1}(r_i)$  de la solución en una base de funciones primitivas apropiadas:

$$R_{i1}(r) = \sum_j S_{j1}(r) a_{ij1}$$

(11.36)

Para átomos estas funciones primitivas son generalmente orbitales de tipo Slater (OTS):

$$S_{j1}(r) = N_{j1} r^{n-1} \exp(-Z_{j1} r)$$

(11.37)

donde  $n_j$  y  $Z_{j1}$  son parámetros a optimizar.

#### 4. Más allá de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock permite disponer de una función de onda que convalida plenamente el modelo de partículas independientes, ya que los valores esperados de energía obtenidos están bastante correlacionados con los niveles observados, es decir que a cada nivel corresponde, *grosso modo*, un determinante de Slater (o una combinación lineal de ellos si se trata de Hartree-Fock con restricciones de simetría). En consecuencia, tienen sentido, como se mencionó, las configuraciones electrónicas y los determinantes asociados pueden ser considerados como

funciones de onda a orden 0, que impondrán una distribución electrónica en capas - estados etiquetados con diferentes valores de  $n$  -, a causa del principio de exclusión.

Hablar de orden 0 presupone la posibilidad de considerar funciones de onda a órdenes mayores, lo cual implica la sujeción de un modelo más allá de Hartree-Fock (o "más allá de partículas independientes"). Esto se justifica en la medida en que, aunque la energía de Hartree-Fock  $E_{HF}$ , va a diferir de la energía exacta no relativista solamente en la "energía de correlación"  $E_{corr} = E_{ex} - E_{HF}$ , las diferencias de energía (lo que frecuentemente más interesa) pueden acarrear un error mayor. Entonces, lo que se busca, al ir más allá de HF, es cubrir esta energía de correlación lo más posible y aproximarse al valor exacto de  $E_{ex}$ , cantidad que generalmente no se conoce, ni siquiera a partir de cálculos semiempíricos conociendo el valor experimental (que incluye efectos relativistas).

Se puede demostrar<sup>11</sup> que todos los determinantes de Slater construidos desde un conjunto infinito de espinorbitales constituyen un conjunto completo de base para una función de onda de  $N$  electrones  $\Psi$  antisimétrica, solución exacta de (1.2).

$$\Psi = \sum_k \Phi_k c_k$$

(11.38)

Los determinantes de Slater constitutivos  $\Phi_k$ , donde  $k$  etiqueta al determinante construido obedeciendo una permutación particular

k de un conjunto de espinorbitales, garantizan la antisimetría de  $\Psi$ .

Ya mencionamos en el capítulo I funciones variacionales con  $r_{11}$  y, en el contexto de los métodos orbitales, la función (I.40). En este caso, para aspirar a un cálculo más allá de HF hay que, evidentemente, sustituir (I.40) por la expansión (II.38) como función de prueba  $\tilde{\Psi}$ . Es claro que se debe necesariamente incluir en la expansión la función a orden 0, es decir HF y una diversidad de determinantes de Slater contruidos con orbitales de HF y orbitales virtuales ortogonales a los HF y, finalmente, determinantes contruidos con puros orbitales virtuales. Este tipo de funciones es denominado Interacción de Configuraciones y constituye la herramienta del presente cálculo. A partir del siguiente capítulo se irá detallando el método, empezando por la necesidad de que las expansiones sean convergentes y computacionalmente manejables, lo cual se puede lograr si se satisfacen las exigencias b) y c). Este punto será analizado con precisión en el Capítulo III, aunque ya se anticiparon las "causas" que provocan el desdoblamiento de la energía de Hartree-Fock al recuperar los operadores de dos cuerpos en el hamiltoniano para justificar, de alguna manera, la exigencia c) de I.2 sobre la función de onda.

### CAPITULO III

#### *Eigenfunciones de simetría*

##### *1. Simetrías y constantes de movimiento*

Para obtener una buena aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema de  $N$  electrones, es necesario, como vimos, lograr en la función de prueba el máximo detalle en la consideración de las propiedades del sistema contenidas en el hamiltoniano.

Esta caracterización va a permitir, entre otras cosas, una simplificación considerable del problema. Por ejemplo, en el caso del hamiltoniano no relativista que nos ocupa, se debe empezar por exigir el cumplimiento de las condiciones a) b) y c) del Capítulo I (Parag. 1, "Métodos aproximativos"). Todas ellas están relacionadas con una particular simetría de  $H_{\dots}$ .

La mecánica cuántica posee la peculiaridad de que a cada regla de simetría corresponde una ley de conservación, referida a constantes de movimiento expresadas como operadores que conmutan con el hamiltoniano.<sup>12</sup>

Resulta, pues, un objetivo encontrar la mayor cantidad posible de simetrías y las correspondientes constantes de movimiento. De este modo, se puede restringir, según veremos, el espacio de Hilbert; bastará entonces resolver la ecuación de Schrödinger en el subespacio correspondiente a estados con el mismo conjunto de eigenvalores de los operadores que encarnan a las constantes de movimiento. A estos operadores los llamaremos "operadores de simetría"; sus autovalores serán por supuesto

"buenos números cuánticos" y van a servir para clasificar a los estados propios de  $H$ . Por ejemplo, en un modelo de partículas independientes (ver Capítulo II, 2),  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$  constituyen un conjunto suficiente de números cuánticos pero arrojan poca información si la descripción del sistema está sujeta al hamiltoniano que incorpora, además del término repulsivo coulombiano, a la interacción espín-órbita, en cuyo caso los buenos números cuánticos van a ser  $J$  y  $M_J$ , valores propios asociados al momento angular total del átomo  $J$ .

En cuanto a los operadores, sea  $A$  un operador que representa una constante de movimiento, de modo que

$$[H, A] = 0 \quad (III.1)$$

y

$$A\phi_i = a_i\phi_i \quad (III.2)$$

Las eigenfunciones de  $A$ ,  $\phi_i$ , son ortogonales entre sí y no son interactuantes con respecto a  $H$ , es decir

$$\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = 0, \quad \text{si } a_i \neq a_j \quad (III.3)$$

Además, constituyen un conjunto completo, de manera que una función de prueba  $\psi$  puede expresarse como:

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i$$

(111.4)

Si calculamos  $\langle H \rangle$  con esta  $\psi$  se tiene

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} =$$

$$\frac{\sum_i \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle c_i^2}{\sum_i c_i^2}$$

(111.5)

siempre que definamos el valor esperado de energía  $E_i$  asociado con la componente  $\phi_i$ ,

$$E_i = \frac{\langle \phi_i | H | \phi_i \rangle}{\langle \phi_i | \phi_i \rangle}$$

(111.6)

y el factor de peso

$$w_i = \frac{\langle \phi_i | \phi_i \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

(111.7)

que es siempre positivo, por lo tanto

$$\langle H \rangle_0 = \sum_i \omega_i E_i$$

(III.8)

con  $\sum_i \omega_i = 1$ , lo que indica que  $\langle H \rangle_0$  es un promedio pesado de las componentes  $E_i$  sin interferencia entre términos con diferentes valores de  $\omega_i$ .

Esto implica que hay al menos un valor de las energías  $E_i$  menor que  $\langle H \rangle_0$ . En efecto

$$1 = \omega_1 \frac{E_1}{E} + \omega_2 \frac{E_2}{E} + \dots + \omega_n \frac{E_n}{E}$$

(III.9)

Si suponemos que todas las  $E_i$  son más altas que  $\langle H \rangle_0 = E$  se obtiene que

$$1 = \omega_1 (1 + \delta_1) + \omega_2 (1 + \delta_2) + \dots + \omega_n (1 + \delta_n) > 1, \text{ ya que } \delta_i > 0 \forall i$$

(III.10)

De lo que se concluye (el razonamiento es análogo si se supone que todas las energías  $E_i$  son más bajas que  $E$ ) que al menos una de las energías  $E_i$  es más baja que la energía obtenida como valor esperado de una función de prueba con simetría mezclada.

Por lo tanto, si una función de prueba  $\Psi$  no es una eigenfunción pura de  $A$  se puede bajar la energía si se logra discernir la

componente  $\lambda$ , que tenga la energía  $E$ , más baja de la expansión (III.4).

Este discernimiento está aparejado, además, al hecho de que si se busca diagonalizar la matriz hamiltoniana, el cumplimiento de (III.3) permite que la diagonalización se haga para cada bloque, que representa a los subespacios etiquetados por los diferentes  $a$ . En general, esto va a implicar un diferente valor de energía para cada bloque. La matriz hamiltoniana presenta entonces el siguiente aspecto:

$$H = \begin{array}{|ccc|} \hline \begin{array}{|c|} \hline \text{bloques} \\ \hline \end{array} & 0 & 0 \\ \hline 0 & \begin{array}{|c|} \hline \text{bloques} \\ \hline \end{array} & 0 \\ \hline & 0 & \dots \\ \hline \end{array}$$

Este desdoblamiento en submatrices conlleva la solución de una ecuación secular (I.29) para cada bloque o submatriz  $k$  y por lo tanto se obtienen diferentes espectros para cada valor de  $k$ . Esto se advierte claramente cuando se usa un operador de proyección  $O_k$ , que tiene la propiedad de seleccionar de la expansión (III.4) la componente  $a_k$ .

$$O_k O = O_k$$

(III.11)

si

$$O_2 = \prod_{j=1}^n \frac{\lambda - a_j}{a_j - a_j}$$

(III.12)

Es claro que cada uno de los factores  $(\lambda - a_j)$  aniquilará a las correspondientes funciones  $\phi_j$ , con eigenvalor  $\lambda$ . El término que va a sobrevivir de una manera inalterada será  $\phi_n$ , debido a la forma del denominador en (III.12). En efecto

$$\frac{\lambda - a_1}{a_1 - a_1} \phi_1 =$$

$$\frac{\lambda - a_2}{a_2 - a_2} \phi_2 =$$

$$\frac{\lambda - a_n}{a_n - a_n} \phi_n = \phi_n$$

(III.13)

Según se vió en el Capítulo I, para resolver la ecuación secular (I.29) se propone la función de prueba como una expansión en un conjunto finito o infinito de funciones de base.

$$\psi = \sum f_i c_i$$

(III.14)

Teniendo presente que vamos a buscar una componente específica  $\psi$ , se puede proponer como función de prueba variacional  $\psi = \psi_0$ , en el entendido de que para que  $\langle H \rangle$ , sea estacionaria se tiene que cumplir para  $\psi = \psi_0$ , que  $H\psi_0 = E\psi_0$ , lo que implica que  $\psi = \psi_0$ , sea eigenfunción simultánea de H y A.

Entonces se tiene, según la ecuación (III.14),

$$0_2 \psi = 0 = \sum (0_2 f_i) c_i$$

(III.15)

lo cual implica que si  $\{f_i\}$  es un conjunto completo, se puede expandir  $\psi$  en sus proyecciones, es decir en la base  $\{0, f_i\}$ , en la que diagonalizaremos H, para que se cumpla  $H\psi = E\psi$ .

En resumen, habrá que resolver únicamente la ecuación secular en el subespacio del espacio de Hilbert generado por el conjunto  $\{0, f_i\}$ , es decir el "espacio a.". Esto es válido para cualquier k, y por esta razón, reiterando, la posibilidad de resolver una ecuación secular para cada bloque k, para cada uno de los cuales se obtendrá un espectro de energías. Las energías que hay que considerar son, desde luego, la más bajas de cada espectro.

Extendiendo los argumentos anteriores a varios operadores de simetría  $A, B, C$ , que conmutan entre sí y con  $H$ , se tiene

$$\psi = \sum_{abc\dots} \psi_{abc\dots}$$

(III.16)

si los constituyentes de la expansión son eigenfunciones simultáneas de  $A, B, C$ .

Se puede decir, por lo tanto, que estamos en la representación de  $a, b$  y  $c$ . Los elementos de matriz de  $H$  están dados por

$$\langle abc | H | a' b' c' \rangle = \delta_{aa'} \delta_{bb'} \delta_{cc'} \langle abc | H | abc \rangle$$

(III.17)

Es claro que a más constantes de movimiento se reduce cada vez más el espacio de Hilbert.

Hay que hacer notar que no toda función propia de un operador que conmute con  $H$  es función propia de  $H$ , aunque lo contrario se puede observar.

En suma, si  $\Psi$  es una función propia exacta de  $H$  con autovalor  $E$  y  $A$  un operador que conmuta con  $H$  se implica

$$H(A\Psi) = E(A\Psi)$$

(III.18)

Lo cual quiere decir que  $A\Psi$  sigue siendo, en general, autofunción de  $H$  con el mismo autovalor  $E$ .

Si la energía  $E$  es un valor propio de  $H$  no degenerado ocurre que

$$AY = AY$$

(III.19)

lo que implica que  $\Psi$  es simultáneamente función propia de  $H$  y  $A$ . Pero, en general,  $E$  está degenerada y no se puede implicar (III.19). Sin embargo, puede demostrarse que  $0, \Psi$  es función propia simultánea de  $H$  y  $A$ .<sup>13</sup>

## 2. Momento angular y paridad.

Si se espera que los fenómenos físicos permanezcan invariantes ante rotaciones en el espacio alrededor de un eje arbitrario, se debe exigir esta invariancia en el hamiltoniano<sup>14</sup>, y esta particular simetría, que refleja las características de isotropía del espacio, implica que el momento angular total  $J$  del sistema es una constante de movimiento, siempre que no exista incidencia de campos externos.

De este modo, si se considera únicamente el momento angular orbital total

$$L = L_1 + L_2 + \dots + L_n$$

(III.20)

ocurre que

$$[H_{e_i}, L_i] = 0$$

(III.21)

y es posible encontrar eigenfunciones  $\psi$  simultáneas de  $H_{e_i}$ ,  $L^2$  y  $L_z$ .

Análogamente, debido a que  $H_{e_i}$  no contiene coordenadas de espín, ocurre  $[H, s_i] = 0$  ( $s_i$  es el espín del electrón  $i$ ). Esto no quiere decir que  $s_i$  pueda diagonalizarse simultáneamente con  $H_{e_i}$ , pues los espines individuales se acoplan necesariamente cuando se requiere que la función de onda sea antisimétrica.

Sin embargo,  $S = \sum s_i$ , el espín total, que también conmuta con  $H_{e_i}$ , es un operador simétrico que puede diagonalizarse con  $H_{e_i}$ .

Para encontrar una función propia de  $J^2$  y  $J_z$ , se pueden seguir dos esquemas de acoplamiento extremos: acoplamiento LS y acoplamiento jj, es decir como se sumaron los momentos angulares para conformar el momento angular total  $J$  (ver Capítulo II, 2).

En cualquier sistema en el que interese considerar un hamiltoniano no relativista, el acoplamiento LS es una buena aproximación para la función de onda.  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$ , y  $S_z$  son operadores simétricos que conmutan entre sí y con  $H_{e_i}$ . Se cumplen, en este caso, las siguientes relaciones (en unidades de hartree):

$$L^2 \psi = L(L+1) \psi, \quad L_z \psi = M_L \psi \quad (\text{si } \psi \text{ es función propia de } H)$$

$$S^2 \psi = S(S+1) \psi, \quad S_z \psi = M_S \psi;$$

y para dos momentos angulares orbitales las reglas de suma de momentos angulares (RSMA) son

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

Y, en general,

$$J = L + S, \quad J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Además,  $H_{el}$  tiene simetría ante reflexiones, lo cual quiere decir que permanece invariante ante la transformación de  $x, y, z$  por  $-x, -y, -z$ , y esto se refleja en la regla de conmutación  $[H_{el}, P] = 0$ , siendo  $P$  el operador de Paridad. Los estados propios de  $H_{el}$  tienen, en consecuencia, paridad definida. Se puede entonces incorporar el operador de paridad  $P$  al conjunto anterior de operadores.

$$P \psi = \pi \psi$$

(III.22)

El valor propio  $\pi$  puede ser 1 (estados pares), o -1 (estados impares). Ese valor no es arbitrario, sino que depende de los momentos orbitales individuales de los electrones  $l_i$ , es decir de la configuración

$$\pi = (-1)^{l_1} (-1)^{l_2} \dots (-1)^{l_n}$$

(III.23)



La energía obtenida será por supuesto la del término LS, correspondiente a la configuración particular. Por ejemplo, la investigación presente, Término  $^3S$  (Par) de la configuración  $1s^2 2s$ .

Los estados se caracterizan en acoplamiento LS por los números cuánticos L,  $M_L$ , S,  $M_S$ , y  $\pi$  aunque la energía sólo dependa de L y S. Se puede relacionar por supuesto el concepto de término LS, asociado más bien a un nivel de energía en el Capítulo II, con el de estado  $|LS M_L M_S\rangle$ , cuya energía está  $(2L + 1)(2S + 1)$  veces degenerada, al considerar todos los valores  $M_L = -L, \dots, L$  y  $M_S = -S, \dots, S$  posibles.

En consecuencia, un término LS será un estado con L y S definidos.

La dependencia de la energía en L y S puede justificarse físicamente\*, en la medida en que diferentes valores de L implican diferentes distribuciones espaciales de los electrones y por lo tanto la interacción electrostática promedio en el sistema varía. La dependencia en S tiene que ver con la forma de las funciones propias de  $S^2$  ante la exigencia de simetría o antisimetría en el intercambio de partículas. Funciones propias de  $S^2$  con S más grande son "más simétricas", y ya que esto obliga a que la parte espacial sea "más antisimétrica", se permite menos que los electrones se acerquen y, por lo tanto, la repulsión entre pares es en promedio menor. Este razonamiento, sintetizado en las reglas empíricas de Hund, es válido únicamente para dos electro-

nes, pero nos da cierta idea física de la dependencia de la energía en  $L$  y  $S$ .

Las eigenfunciones de simetría para  $N$  electrones tienen por fuerza que satisfacer el requisito de antisimetría ante el intercambio de partículas. Esto provoca que el principio de exclusión de Pauli aniquile muchos términos LS aparentemente posibles según las reglas de adición de momentos angulares (RSMA) a partir de configuraciones conformadas con electrones equivalentes.

Para configuraciones de más de dos electrones puede ocurrir un término LS varias veces, lo que implica que hay más de un estado con iguales números LS y por consiguiente este "nivel LS" está degenerado. En la siguiente sección de este Capítulo retomaremos este punto.

En resumen, en el caso de contar con un hamiltoniano no relativista donde resulta una buena aproximación el acoplamiento LS, es necesario y conveniente restringir el espacio de Hilbert a valores definidos de  $L$ ,  $S$  y paridad y resolver la ecuación secular en el bloque que interese.

### 3. Construcción de eigenfunciones LS.

A partir de cierta configuración  $(n_1, l_1)^{n_1} (n_2, l_2)^{n_2} \dots$  se obtienen términos LS, y es preciso construir la función  $|L M, S M_s\rangle$  para cada uno de ellos.

Es posible construir funciones simultáneas de  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  y  $S_z$  como un producto  $|L M_L\rangle \times |S M_S\rangle$ . A su vez  $|L M_L\rangle$  puede construirse a partir de las funciones propias de  $l_1^2$ ,  $l_{1z}$ ,  $l_2^2$ ,  $l_{2z}$ , ...,  $l_n^2$ ,  $l_{nz}$  y análogamente  $|S M_S\rangle$ , diagonalizando  $L^2$  y  $S^2$  en bloques caracterizados por un valor definido de  $M_L$  y  $M_S$  respectivamente, o, lo que es lo mismo, para dos electrones, encontrar los coeficientes de Clebsch-Gordan apropiados para expresar por ejemplo  $|L M_L\rangle$  como combinación lineal de productos de funciones propias de  $l_1^2$ ,  $l_{1z}$ ,  $l_2^2$ ,  $l_{2z}$  con valor de  $M_L$  constante, si  $M_L$  es compatible con  $L$ .

El requerimiento de un valor fijo de  $M_L$  se explica en razón de que si se diagonaliza  $L^2$ , bloques con diferente valor de  $M_L$  darán elementos nulos de matriz, porque  $L_z$  conmuta con  $L^2$ :

$$\langle N_L | L_z^2 | M_L' \rangle = \delta_{M_L M_L'} \langle N_L | L_z^2 | M_L \rangle$$

(111.26)

Todo lo dicho para  $L_z$  resulta válido para  $S^2$ :

$$\langle N_S | S^2 | M_S' \rangle = \delta_{M_S M_S'} \langle N_S | S^2 | M_S \rangle$$

(111.27)

y las combinaciones lineales para dos electrones resultan

$$|L M_L\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{L M_L} |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle$$

(111.28)

y

$$|S M_S\rangle = \sum_{m_1 m_2} C_{s_1 m_1, s_2 m_2}^{S M_S} |s_1 m_1\rangle |s_2 m_2\rangle$$

(111.29)

Los coeficientes en ambas ecuaciones son los Clebsch-Gordan.

Para construir  $|L M_L\rangle$  y  $|S M_S\rangle$  para tres y más electrones hay que acoplar primero dos electrones y los momentos angulares (orbital y de espín) resultantes se tienen que acoplar con  $l_3$  y  $s_3$  del tercer electrón:

$$l_1, l_2, [l_1, l_2], l_3, L$$

y

$$s_1, s_2, [s_1, s_2], s_3, S$$

Esto lleva a la necesidad de evaluar símbolos 6j o 9j (para 4 electrones) con las correspondiente complicación algebraica.

Desafortunadamente, las funciones LS  $|L M_L\rangle \times |S M_S\rangle$  no tienen, en general, simetría definida ante el intercambio de electrones de manera que hay que imponer esta característica en la función total  $\Psi$ .

La primera forma posible sería

$$\odot = |L M_L S M_S\rangle = |L M_L\rangle^{\odot} |S M_S\rangle^{\odot}$$

(III.30)

donde, nuevamente, los superíndices a y s alternados denotan la necesidad de que uno de los factores sea antisimétrico cuando el otro factor sea simétrico y viceversa. Pero, como se vió en el Capítulo II, ecuación II.8, la función total antisimétrica no puede en general factorizarse en una parte espacial y una de espín, y la restricción es aún mayor en este caso debido a la exigencia extra de simetría referida a constantes particulares de movimiento. En general

$$\odot = A |L M_L\rangle |S M_S\rangle + \odot |L M_L\rangle^{\odot} |S M_S\rangle^{\odot}$$

(III.31)

A pesar de las dificultades que acarrea la aplicación del antisimetrizador a un producto  $|L M_L\rangle \times |S M_S\rangle$  éste ha sido el camino más utilizado: diversos *softwares* se han implementado al respecto.<sup>1\*</sup>

Dichas dificultades aconsejan considerar otro camino para construir  $|L M_L S M_S\rangle$  antisimétrica, con determinantes de Slater contruidos con los espinorbitales que conforman una configuración electrónica.

Imaginemos una determinada configuración, por ejemplo  $p^2$ . En vez de agrupar productos de funciones  $|l_1 m_{l1}\rangle^{\odot} |l_2 m_{l2}\rangle$ , con igual valor de  $M_L = m_{l1} + m_{l2}$ , para hallar  $|L M_L\rangle$  con los coefi-



consideraciones se implica que siempre es posible encontrar eigenfunciones de  $S^2$  y  $L^2$  como combinaciones lineales de los  $n$ , determinantes de Slater de la configuración con igual valor de  $M_s$  y  $M_L$ . Estas combinaciones lineales son por fuerza antisimétricas, y tienen coeficientes relacionados con los coeficientes de Clebsch-Gordan (29) y (30). De haber considerado únicamente determinantes construidos con orbitales, sin espín, para la construcción de una autofunción de  $L^2$  en vez de los productos (III.29), las expansiones tendrían idénticos coeficientes de Clebsch-Gordan.

Los  $n$ , determinantes, pertenecientes a una configuración, coincidentes en sus valores de  $M_s$  y  $M_L$ , sirven para encontrar una eigenfunción  $|L M_L S M_s\rangle$  antisimétrica y simultánea de  $S^2$  y  $L^2$  con autovalores definidos de  $L$  y  $S$ . El problema es todavía encontrar los coeficientes apropiados de la combinación lineal los  $n$ , determinantes  $D_i$ ,

$$|L M_L S M_s\rangle = \sum_i D_i d_i$$

(III.32)

para que esta simultaneidad se satisfaga.

#### 4. Degeneración en LS

Cuando aparece en cierta configuración más de una vez un término LS específico eso quiere decir, correlativamente, que

existe más de una función posible con estos valores propios  $L$  y  $S$  particulares.

La forma de encontrar la degeneración en  $LS$  de una configuración consiste en considerar los diferentes acoplamientos internos entre electrones sujetos a una partición particular que puedan, según las  $RSMA$ , conformar el término.<sup>17</sup> Dicha partición resulta de reunir los  $N$  electrones en grupos  $a, b, \dots$  para los cuales hay que obtener a su vez los términos  $L, S, \dots$  y después acoplar de todas las maneras posibles  $L, S$  con  $L, S, \dots$  de manera que se obtenga  $LS$ , con la restricción de que electrones equivalentes deben formar parte del mismo grupo. Para aclarar el punto presentamos algunos ejemplos:

a) Término  ${}^2F$  de la configuración  $pd^2$ . Sea el electrón en el orbital  $p$  el grupo  $a$  y el par  $df$  el grupo  $b$ . El grupo  $a$  constituye un término  ${}^2P$  mientras que el grupo  $b$  genera términos con  $L = 5, 4, 3, 2, 1$ ; y  $S = 1, 0$ . Entonces tenemos:

$a$	$b$	
${}^2P$	$df$	
	$1, {}^3P$	${}^4SPD$ ${}^2SPD$ ${}^2SPD$
	$1, {}^3D$	${}^4PDF$ ${}^2PDF$ ${}^2PDF$
	$1, {}^3F$	${}^4DFG$ ${}^2DFG$ ${}^2DFG$
	$1, {}^3G$	${}^4FGH$ ${}^2FGH$ ${}^2FGH$
	$1, {}^3H$	${}^4GHI$ ${}^2GHI$ ${}^2GHI$

Se puede ver que  ${}^2F$  aparece 6 veces ( $n_f = 6$ ).

b) Término  $^3F$  configuración  $p^2 d^2$ :

a	b			
$p^2$	$d^2$	$^1SDG$		
$^1S$	$^1SDG$	$^3PF$		
$^3P$	$^3PF$	$^3P$	$^3FDP$	$^3HGFD$
$^1D$		$^3,3,1D$	$^3,3,1P$	$^3,3,1E$
		$^3,3,1D$	$^3,3,1F$	$^3,3,1G$
		$^1D$	$^1GFDPS$	$^1DFGHI$
		$^3FDP$	$^3HGFD$	

El término  $^3F$  aparece 6 veces.

Para configuraciones que no tengan ningún par de electrones equivalentes, es decir ni  $n^1$ ...se advierte del ejemplo  $pdf$  que la degeneración del término  $^3F$  puede obtenerse como el producto de la degeneración en L,  $n_L(L)=3$  y la degeneración en S,  $n_S(S)=2$ . Como no hay electrones equivalentes no se prohíbe ningún término interno según las RMA.

Si hay electrones equivalentes no se aplica la regla, pues el principio de exclusión impide la existencia de muchos términos que podrían generarse según RMA en los grupos de electrones equivalentes.

En ambos casos se pueden generar algoritmos para calcular todos los términos posibles de una configuración y por supuesto hallar las veces que aparece cada uno.<sup>12</sup>

Hay que señalar que términos idénticos obtenidos a partir de particiones diferentes no constituyen un índice de degeneración,

ya que ambos acoplamientos están relacionados por transformaciones unitarias a través de coeficientes de Racah (para tres momentos angulares).\*

Si en una configuración se tiene degeneración en LS, hay que construir todas las funciones LS para disponer de la base ortonormal completa del subespacio LS con  $n_s$  elementos. Lo completo de la base nos va a asegurar posteriormente, en un cálculo más allá de partículas independientes con IC, que se tiene la energía más baja posible para un cierto número de configuraciones construidas con determinada cantidad de primitivas para la expresión de la parte radial de cada orbital. Servirá también para investigar la importancia de determinado acoplamiento interno de la configuración.

##### 5. Construcción del espacio LS degenerado.

La construcción del espacio LS degenerado puede hacerse convencionalmente, con todas las dificultades que presenta o utilizando combinaciones lineales de determinantes de Slater, como vimos en el Capítulo III, sección 3, y el consecuente empleo de operadores de proyección, a la Löwdin.\*

Un operador de proyección  $O(L^2, S^2)$  tiene, acorde a (III.12), la propiedad de proyectar una componente arbitraria  $\psi$  de cualquier función que está implícitamente expresada como una expansión (III.26).

$$\Psi = \sum_{\mu} \psi_{\mu}$$

(III.33)

entonces

$$\psi_{\mu} = O(L^2, S^2) \Psi$$

(III.34)

donde  $O(L^2, S^2)$  es un producto de operadores de proyección para  $L^2$  y para  $S^2$  respectivamente:

$$O(L^2, S^2) = O(L^2) \times O(S^2)$$

(III.35)

En general, se define el operador de proyección para un momento angular arbitrario  $M^2$  (que puede ser  $J^2$ ,  $S^2$  o  $L^2$ ) según (III.12), es decir

$$O(M^2, k) = \prod_{l=0}^{k-1} \frac{M^2 - l(l+1)}{k(k+1) - l(l+1)},$$

(III.36)

donde  $k(k+1)$  es el eigenvalor de  $M^2$  sobre cuyo subespacio queremos proyectar una función arbitraria.

La aplicación de  $O(L^2, S^2)$  a uno de los determinantes de Slater pertenecientes a cierta configuración cuyos valores de  $M_L$  y  $M_S$  sean compatibles con los valores  $L$  y  $S$  sobre los cuales

deseamos proyectar y obtener la función  $|L S M_L M_S\rangle$  correspondiente, generará una combinación lineal formada por todos los determinantes posibles con estos valores de  $M_L$  y  $M_S$ . Este conjunto de determinantes contendrá  $n_i$  elementos. Designaremos este conjunto como  $\{P_i\}$ ;  $i = 1, \dots, n_i$ .

Una función LS, que podemos designar  $D$ , se expresa entonces como

$$D = \sum_i P_i d(i)$$

(III.37)

Cuando mencionamos la degeneración en LS de una configuración la definimos solamente en términos del valor de  $l$  de cada subcapa ocupada. Por ejemplo, hablamos de la configuración  $pd^f$  sin haber aclarado  $2p\ 3d\ 4f$  ó  $3p\ 3d\ 5f$ , es decir que omitimos deliberadamente el número cuántico principal de la subcapa en la designación. La razón es que la construcción de una función LS depende exclusivamente de la parte angular y espinorial de los espinorbitales, pues los operadores de proyección no actúan sobre la parte radial. Acoplar en LS la configuración  $2s\ 2p^2$  dará evidentemente los mismos coeficientes de Clebsch-Gordan que hacerlo con la configuración  $2s\ 3p^2$ , o, lo que es lo mismo, los coeficientes  $d(i)$  serán idénticos en ambos casos, pues  $D(L^2, S^2)$  sólo actúa sobre  $m_l$  y  $m_s$ , manteniendo  $M_L$  y  $M_S$  fijos.

En conclusión, los coeficientes de acoplamiento pueden calcularse de una manera común para muchas configuraciones (que serán necesarias en cálculos de IC); el cálculo requiere conocer únicamente el valor de  $l$  de cada espinorbital, y distinguir, por supuesto, si las partes radiales son diferentes ( $spp'$  no se acopla de igual manera que  $sp^2$ ).

Obviamente, al final debe recuperarse la parte radial de cada espinorbital explícitamente, manifestada como factores multiplicativos incorporados a cada término de la expansión antisimétrica en coordenadas angulares y de espín que resulta del acoplamiento.

Si existe degeneración en LS de orden  $n_s$ , conviene agregar un índice  $g$  en la ecuación (III.35), que etiqueta cualquiera de los elementos degenerados  $g=1, 2, \dots, n_s$ . De esta manera:

$$D_g = O(L^2, S^2) P_g = \sum_{l, g} P_{l, g} d(l, g)$$

(III.38)

El operador de proyección aplicado a cualquier determinante  $P_i$  de  $(P_s)$  generará una función LS, pero hay que establecer un criterio, cuando existe degeneración, para distinguir las diferentes combinaciones lineales correspondientes a los elementos de  $(D_s)$ .

La clave está en la identificación de un subconjunto de  $(P_s)$  que designaremos  $(P_s)_g; g=1, \dots, n_s$ ; subconjunto que consta de deter-

minantes de Slater compatibles con los diferentes acoplamientos internos que causan la degeneración.

Por ejemplo, en la búsqueda de una función LS con  $L=0$  y  $S=1/2$  a partir de la configuración  $spp^2$  se tiene degeneración  $n_d=2$ , producto del acoplamiento del doblete S con triplete P o singuleto P del grupo  $pp^2$ :

$$\begin{array}{ccc} s & & p \ p^2 \\ {}^2S & & {}^1S \quad {}^3S \\ & & {}^3S \end{array}$$

En este caso pueden escogerse dos determinantes de  $(P_i)$ , que son

$$P_1 = \sqrt{2} p^2 p^0, \text{ acoplamiento } s({}^2S), pp^2({}^3S) \quad ({}^2S)$$

(III.39)

y

$$P_2 = \sqrt{2} p^2 p^0, \text{ acoplamiento } s({}^2S), pp^2({}^3S) \quad ({}^2S)$$

(III.40)

Se advierte que  $P_1$  es un determinante que, dados  $M_{L_z} = 1$  y  $M_{S_z} = 1$  sólo puede aparecer en la expansión del primer acoplamiento, correspondiente al término  ${}^2P$  para el grupo  $pp^2$ . De la aplicación (III.38) de  $O(L^2, S^2)$  a  $P_1, \dots, P_n$ , resulta la obtención de  $n$  funciones  $(D_i) = (O P_i)$ . La única manera de garantizar que el conjunto  $(D_i)$  es linealmente independiente es

someterlo a una ortogonalización y verificar si esta resulta exitosa.

Por lo tanto, se trata de obtener un conjunto ortonormal  $(C_g)$  a partir de los  $D_g$ . Si esto se logra, se obtienen ciertos coeficientes  $c(i, g)$  y  $b(i, g)$ , obtenidos a partir de los  $d(i, g)$  de (III.38), de manera que se cumple que

$$C_g = \sum_{i=1}^n P_i C(i, g) = O(B^g, B^g) \sum_{i=1}^n P_i b(i, g)$$

(III.41)

Esto significa que estamos ortogonalizando, para obtener  $(C_g)$ , sucesivas proyecciones de los determinantes de Slater  $P_i$ : se proyecta  $P_1$  y se obtiene  $C_1$ ; luego se proyecta  $P_2$  y se hace ortogonal a  $C_1$ , para tener ya el conjunto  $(C_1, C_2)$  ortonormal; y así sucesivamente.<sup>20</sup>

Si el proceso de ortogonalización falla, esto es si el conjunto  $(D_g)$  no es linealmente independiente, hay que sustituir aquellos determinantes  $P_i$  responsables del problema por otros adecuados. Esto, en práctica puede no ser simple, pero siguiendo una estrategia de prueba y error, la obtención de  $(C_g)$  siempre llega a feliz término.

Para concluir, se obtuvo una base de funciones correspondiente a un valor degenerado de LS para cierta configuración  $K$ ,  $(C_g)$ . Sin inconveniente, podemos redefinir a  $C_g$  como  $\{ \Phi_{K, g} \}$ .

El uso natural de determinantes de Slater y operadores de proyección fué desechado por mucho tiempo a causa de enormes dificultades computacionales, sobre todo a causa del gran número de determinantes involucrados en el cálculo de la matriz hamiltoniana resultante.<sup>22</sup> Sin embargo, se reenfocó la cuestión con el advenimiento de las comparativamente grandes capacidades actuales de cómputo e implementándose programas de uso muy general como WONPSE<sup>23</sup>, que calcula entre otras cosas, para el caso particular de simetría LS, todos los coeficientes mencionados en [III.5].

## CAPITULO IV

### *Interacción de configuraciones*

#### 1. *Función de onda*

Vimos en el capítulo II que tomar un sólo determinante de Slater en una expansión (II.10) de la función de prueba implica que se trata de un modelo de partículas independientes, aún cuando se utilice  $H_0$  para calcular la energía. El mejor determinante de Slater posible para efectos de energía es el Hartree-Fock, ya que en el cálculo de sus orbitales es precisamente esta cantidad física la que se busca bajar. Más aún, si consideramos como función de prueba una función LS que describa determinado término de cierta configuración K, es decir una  ${}^{2S+1}L_K$ , que podemos llamar configuración proyectada, seguimos en partículas independientes a pesar de que la función de onda consiste en más de un determinante de Slater. Por supuesto, una función de prueba de este tipo satisface las tres condiciones a), b) y c) del Capítulo I, pero no puede cubrir mucha más correlación que la lograda si los orbitales son Hartree-Fock.

Para cubrir toda la correlación electrónica en una función de prueba de N electrones, se requeriría de una expansión infinita (II.38)

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K$$

(IV.1)

que nos indicaba, en términos generales, que todos los determinantes de Slater que representan infinidad de configuraciones K constituirían un conjunto de base.

Si pedimos que  $\Psi$  sea función propia de  $L^2$  y  $S^2$ , como caso particular de  $k=L, S$  en la expresión (III.4), aplicamos  $O(L^2, S^2)$  a la expansión (III.14) y se tiene, análogamente a (III.15)

$$\Psi = O(L^2, S^2) \Psi = \sum O(L^2, S^2) \phi_{\alpha} C_{\alpha} = \sum_{\alpha, \beta} (L^2, S^2)_{\alpha\beta} C_{\alpha, \beta}$$

(IV.2)

en donde se ha incorporado el índice  $\beta$  para cubrir el espacio degenerado de cada configuración proyectada.

A este tipo de expansión se la llama "interacción de Configuraciones" (IC) y sirve para resolver en este "espacio de configuraciones" la ecuación matricial (I.27). Los  $C_{\alpha}$  son los parámetros variacionales que se optimizan automáticamente al resolver la ecuación.

## 2. Construcción de una lista de eigenfunciones de simetría

Es obvio que para que el método resulte una aproximación más allá de partículas independientes, la primera configuración proyectada de la expansión ( $K=1$ ) tiene que ser la función de onda a orden 0, es decir de Hartree-Fock, la mejor en partículas independientes, o algo cercano a ello. Se la llama "configuración de referencia" y puede consistir en uno o varios determinantes de Slater.

En la práctica hay que emplear una base truncada de configuraciones, construidas a su vez a partir de un número también finito de espinorbitales o de estados asequibles individualmente por los electrones. Estos espinorbitales son Hartree-Fock para configuraciones que contengan alguno de los espinorbitales que

conforman la configuración de referencia, y si éste no es el caso, son simplemente espinorbitales con números cuánticos correctos (adaptados a cierta simetría), ortogonales entre sí y con los Hartree Fock. Son denominados espinorbitales virtuales (Capítulo II). Por ejemplo, en el contexto de este trabajo, se tiene como configuración de referencia para el Litio  $1s(HF) 1s(HF) 2s(HF)$  y alguna configuración  $K\uparrow 1$  puede ser representada como  $2s(HF) 2p 3p$  siendo  $2p$  y  $3p$  espinorbitales de tipo  $p$ . Como se vió en el Capítulo II los espinorbitales están representados en su parte radial  $P_{nl}(r)$  por un conjunto base de primitivas.

El programa WOMPSE requiere como entrada los valores de  $L, S, M_L$ , y  $M_S$ , el número de orbitales disponibles para cada simetría, el determinante de referencia (función a orden cero, HF) y una lista de determinantes de Slater que forman parte, en grupos de  $n$ , determinantes, de cierta *subclase*, definida como un conjunto de determinantes de Slater con los mismos orbitales ocupados y orbitales virtuales correspondientes a diferentes partes radiales con la misma distribución de valores de  $l, l', l''$ . La ocupación se refiere a los orbitales del determinante en cuestión que están incluidos en la configuración de referencia, y por supuesto incluye el caso de que la ocupación sea cero, es decir determinantes de Slater que no tengan ningún orbital de la configuración de referencia.

El programa va a generar automáticamente todas la configuraciones pertenecientes a todas las subclases. Una última versión

genera inclusive las subclases. <sup>1</sup>

### 3. Elementos de matriz

La función de onda variacional ya está construida. Sólo falta diagonalizar la matriz hamiltoniana y encontrar la energía. Los elementos de matriz a calcular van a ser (ver IV,6)

$$H_{\alpha\beta} = \langle \Phi_{\alpha}^{(0)} | H_{\alpha} | \Phi_{\beta}^{(0)} \rangle \quad (IV.3)$$

Obviamos por el momento la manera de realizar estos cálculos, así como el problema de encontrar los eigenvalores de una matriz hermitiana de grandes dimensiones.

### 4. Contribución de cada configuración a la energía

Se puede conocer, a partir de teoría de perturbaciones<sup>23,24</sup>, la contribución aproximada que hace cada  $\Phi_{\alpha}^{(0)}$  al eigenvalor final de  $H$  con la fórmula

$$\Delta E_{\alpha,0} = \langle \Phi_{\alpha}^{(0)} | H | \Phi_{\alpha}^{(0)} \rangle C_{\alpha,0} / C_0 \quad (IV.4)$$

( $\Phi_{\alpha}^{(0)}$  es la configuración de referencia).

---

<sup>1</sup>. Bunge, C.F., inédito, 1991.

## CAPITULO V

### 1. Introducción

#### 1.1 Cálculos previos

Recientemente, King realizó cálculos de alta precisión para obtener la energía no relativista del estado base  $^2S$  para átomos de tres electrones, con funciones de prueba de tipo Hylleraas-IC.<sup>3</sup> Los valores de la energía que resultan de sus cálculos parecen converger al aumentar la base, pero, como sucede en los truncamientos no sistemáticos de una expansión de Hylleraas, no surgen criterios naturales para estimar, del propio cálculo, un límite para la energía. Esto también afecta la posibilidad de estimar la precisión de los cálculos y reportar una incertidumbre en los resultados finales.

En un trabajo previo, Bunge obtuvo la energía no relativista empírica para el Litio, a partir de la energía experimental y restándole a este valor términos relativistas, corrimiento Lamb, términos radiativos y de polarización de masa.<sup>23</sup> El resultado es un valor  $14 \times 10^{-6}$  hartree más bajo que el valor de King.

La contradicción entre ambos estudios puede deberse a una convergencia espuria en el cálculo de King (y/o) a que los valores de los mencionados términos utilizados por Bunge no son los correctos.

En consecuencia, parece necesario arrojar algo de luz sobre esta divergencia e intentar calcular la energía no relativista del estado base del Litio, configuración  $1s^2 2s$ , independientemente de los trabajos anteriores, con una función variacional expresada como expansión de configuraciones (IC), según (IV.11).

### 1.2 Excitaciones presentes en la IC.

Es evidente que una IC para el Litio sólo puede contener configuraciones hasta triple excitadas, según el número de orbitales que difieran del conjunto de orbitales de la configuración de referencia  $1s^2 2s$ . A su vez, una configuración simple excitada puede corresponder a un determinante de Slater doble excitado; en este caso se refiere al número de espinorbitales que difieren del determinante  $[1s \alpha \ 1s \beta \ 2s \alpha]$ . Para evitar confusiones, nos vamos a referir a "excitaciones" solamente en el primer sentido, esto es excitaciones de orbitales y no de espinorbitales.

### 1.3 Configuraciones permitidas.

La regla para un cálculo de IC es construir una lista de configuraciones a partir de las cuales se puedan obtener las funciones  $\Psi$ , participes de la expansión de IC. Esta tarea, como se ha mencionado, puede ser realizada por el programa WONPSE, requiriendo como entrada una lista de determinantes de Slater compatibles con los valores de L, S y Paridad que se desea proyectar.

Esta compatibilidad, como se vió en el Capítulo II, requiere de determinantes con el mismo valor fijo de  $M_L$  y  $M_S$ , correspondientes a cualquiera de los valores  $-L, -L + 1, \dots, L$ ; y  $-S, -S + 1, \dots, S$  respectivamente. En práctica, conviene algún  $M_L = L$  y  $M_S = S$  para reducir al máximo el número de determinantes de Slater involucrados. En el caso que nos ocupa,  $L = 0, S = 1/2, M_L = 0$  y escogemos  $M_S = 1/2$ .

Las excitaciones simples y dobles pueden agruparse en excitaciones del carozo (C) o de capa K y en excitaciones fuera del carozo (FC). Las primeras son las excitaciones de  $1s^2$  (dobles) y de  $1s$  (simples). En las excitaciones FC hay en realidad dos clases: las excitaciones simples de  $2s$  (de la capa L), y las que pertenecen a la categoría de "intracapa", excitaciones dobles del par  $1s2s$ .

La denominación "excitaciones del carozo" se debe a que son aquellas que aparecen en una IC para un átomo de 2 electrones en configuración de referencia  $1s^2$ . Por esta razón se llaman también "excitaciones de la capa K". Este conjunto de excitaciones representa, en una IC, la función de onda del par electrónico  $1s^2$ .

Por ejemplo,  $\{2s(1)\alpha(1) 2s(2)\beta(2) 3s(3)\alpha(3)\}$  es un determinante que constituye una de las excitaciones del carozo, de  $1s^2$ , porque este par se sustituyó por los espinorbitales  $2s\beta$  y  $3s\alpha$ .

A continuación, vamos a detallar los determinantes que sirven de entrada y de los cuales, de cada uno de ellos, se generará una configuración LS ( $^2S$ ), expresada como cierta combinación lineal de determinantes, con los mismos valores de  $M_L=0$  y  $M_S=1/2$  que el determinante de referencia.

Asimismo, el programa generará automáticamente todas las configuraciones correspondientes a excitaciones sobre todos los orbitales ortonormalizados a partir de una base de primitivas. Ya se vio que estas excitaciones pueden agruparse en subclases. Las excitaciones simples son excitaciones de  $1s$  y  $2s$ , configura-

ciones en las que estos orbitales han sido sustituidos por cualquier  $ns$  del conjunto de orbitales,  $n > 2$ . Por simetría, las excitaciones simples sólo pueden ser determinantes construidos con orbitales tipo  $s$ , de ahí que  $1s$  o  $2s$  sean sustituidos por cualquier  $ns$  y no por cualquier  $nl$ . Estas configuraciones son del tipo:

$$1s 2s ns, \quad n > 1 \quad (C); \text{ y}$$

$$1s 1s ms, \quad m > 2 \quad (FC).$$

Las excitaciones dobles son excitaciones del par  $1s^2$  y del par  $1s2s$  y son del tipo:

$$1s ns ms, \quad 1s ns^2, \quad n, m > 2$$

$$1s n_1 m_1, \quad 1s n_1^2, \quad n, m = 1, 2, 3, \dots \quad (FC)$$

( $n=m$ )

y

$$2s ns ms, \quad 2s ns^2, \quad n, m > 2$$

$$2s n_1 m_1, \quad 2s n_1^2, \quad n, m = 1, 2, \dots \quad (C)$$

( $n=m$ )

En este caso,  $l$  puede ser  $1, 2, \dots, l_0$ ; donde  $l_0$  es el máximo valor de  $l$  en la base utilizada. Hay que hacer notar que los índices  $n, m$  denotan diferentes orbitales y no distinguen entre orbitales con diferente valor de  $l$ , lo cual estaría denotado por  $1s n_1 m_1'$ . Pero este tipo de configuraciones está prohibido para  $l \neq l'$ . Resulta fácil ver que a partir de tal determinante es imposible obtener un término  $^2S$ . Por ejemplo, la configuración  $sp^2$  satisface paridad, pero, al sumar los momentos angulares orbitales del par  $pf$ , sólo se pueden obtener términos  $^3D$  o  $^1D$ , que, agregados al  $^1S$ , dan  $^3D$  o  $^1D$  pero no  $^2S$ .

Se puede adoptar una nueva notación para designar un orbital  $n_l$  donde se reemplaza el número cuántico principal  $n$  por un subíndice  $l$  asignado a  $l$  que etiqueta los diferentes orbitales virtuales, es decir orbitales ortogonales a los orbitales constitutivos de la configuración de referencia, construidos a partir de una base de primitivas (Capítulo II, 3). De esta manera, la configuración de referencia  $1s^2 2s$  se puede representar como  $s_1^2 s_2$  y la configuración  $1s2p3p$  como  $s_1 p_1 p_2$ ; en tanto las excitaciones FC se pueden representar como excitaciones de  $s_1 s_2$  y de  $s_2$ .

Si se tiene en cuenta que las configuraciones  $s_1 s_1 s_1$ ,  $s_1 s_1 s_2$ ,  $s_1 l_1 l_1$ ,  $s_2 l_1 l_1$ , son doblemente degeneradas (Capítulo IV), conviene saber cuál será el número total  $N_r$  de configuraciones generadas hasta incluir las doble excitadas. Si  $N_s$  denota el número de orbitales con  $l=0$ , es decir de tipo  $s$ , y  $N_l$  denota el número de orbitales disponibles para cada  $l$  a partir de  $l=1$ , orbitales de tipo  $p$ , el número resulta:

$$N_r = 4N_s - 6 + 2 \left[ \binom{N_s-1}{2} + \binom{N_s-2}{2} \right] + 2 \sum_{l=1}^{L_2} N_l^2$$

(V.1)

Por ejemplo, si vamos a disponer de una base de 10 orbitales tipo  $s$ , 9 de tipo  $p$ , 8 de tipo  $d$ , 7 de tipo  $f$ , 6 de tipo  $g$ , 5 de tipo  $h$ , 5 de tipo  $i$ , 5 de tipo  $k$  y 4 orbitales de tipo  $l$ , el número  $N_r$  de configuraciones es igual a 804.

#### 1.4 Base de primitivas y truncamiento.

La parte radial de cada orbital  $R_{n,l}(r_i)$  puede expresarse en una base truncada de primitivas (GTS). En el proceso de ir agregando primitivas a la base se refleja un aumento de orbitales ortogonales y, en consecuencia, un incremento de configuraciones. Si en este proceso se va calculando la energía cada vez, se puede advertir que los incrementos de energía

$$\Delta E_i = E_i - E_{i-1}$$

(V.2)

se hacen cada vez menores (en valor absoluto). En general, puede ajustarse una expresión analítica para  $\Delta E_i$  en función de  $i$ , que permite estimar cuál sería la contribución de energía para un número infinito de primitivas y orbitales. A estas expresiones se les llama "patrones de convergencia".

Disponer de infinito número de orbitales ortogonales implicaría disponer de la base completa y se tendría en este caso la función de onda "exacta", si se incluye la infinidad de configuraciones posibles.

El procedimiento en este tipo de cálculos sería entonces encontrar la energía con cierta base finita,  $E(\text{base finita})$ , y estimar el "error por truncamiento", al que llamaremos de ahora en adelante  $\Delta E$ , diferencia entre  $E(\text{base infinita})$  y  $E(\text{base finita})$ .

$$E_{\infty} - E(\text{base infinita}) = E(\text{base finita}) - E(\text{base infinita}) - E(\text{base finita})$$

(V.3)

$\Delta E$  es, pues, la deficiencia de energía por haber truncado la base de OTS, y que hay que compensar a la energía que se puede calcular,  $E(\text{base finita})$ . Esta compensación puede a su vez calcularse analizando el comportamiento de la energía al ir agregando OTS a la base y extrapolando patrones de convergencia.

#### 1.5 Hipótesis sobre truncamientos.

De estudios de convergencia en cálculos con  $IC^{2+}$ , se comprueba la aditividad aproximada de estos errores por truncamiento asociados con porciones invariantes de la función de onda, como las funciones de los pares electrónicos. De acuerdo con ello se puede admitir la hipótesis

$$\Delta E = \Delta_{2c} + \Delta^{1200} + \Delta^{10^2}$$

(V.4)

$\Delta_{2c}$  resulta de no considerar algunas excitaciones triples en la IC (ver VI.3).

Entonces, la energía del Litio no relativista se expresa como:

$$E_{2c} = E(\text{base}) + \Delta_{2c} + \Delta^{1200} + \Delta^{10^2} \approx E$$

(V.5)

$\Delta^{10^2}$  es el error por truncamiento considerando en la IC únicamente la configuración de referencia (Hartree-Fock) y excitacio-

nes de 2s y del par 1s 2s. Análogamente,  $\Delta^{(K)}$ , representa el error por truncamiento en una IC que sólo contenga la configuración de Hartree-Fock y excitaciones de la capa K.

La relativamente "buena" convergencia de la energía al incrementar orbitales en el primer caso (para la configuración de referencia y las excitaciones FC), facilita el cálculo de  $\Delta^{(K)}$  y sugiere la conveniencia de optimizar una base de orbitales sólo para estas configuraciones. La lenta convergencia en el análisis de las excitaciones del carozo obliga a que  $\Delta^{(K)}$  se tenga que evaluar de otra forma (ver VI.1).

Ya disponiendo de la base optimizada para dichas configuraciones, se incluyen las excitaciones del carozo y las excitaciones triples y se hace un cálculo de IC completo con esta base para obtener la energía,  $E(\text{base})$ .

## 2. Optimización de la base y cálculo de $\Delta^{(K)}$ .

2.1 Los parámetros variacionales lineales de la expansión (IV.11),  $(C_r)$ , se optimizan automáticamente al diagonalizar  $H$ , como se vió en el Capítulo I, sección 2. La tarea consiste, pues, en encontrar la base óptima de primitivas (II.37) a través de parámetros variacionales no lineales, los exponentes  $Z_r$  y coeficientes  $n_r$  de los OTS, sólo para una IC que incluya únicamente la configuración de referencia y las excitaciones simples y dobles señaladas en el inciso anterior por "FC".

Esto se hace para cada armónico por separado, es decir que se optimizan independientemente los orbitales s, los orbitales p

y así hasta orbitales con  $l=8$ , conservando sólo la configuración de referencia y las configuraciones que involucran al armónico en cuestión.

Esta independencia se tomó como hipótesis de trabajo y su validez se comprobó *a posteriori*, comparando patrones de convergencia en la optimización de los orbitales p. La comparación se hizo entre cálculos con la configuración de referencia y las configuraciones con orbitales p, y cálculos donde además se incluyen las excitaciones FC entre diferentes orbitales s. Los incrementos  $E_{11}$  de ambos coinciden asintóticamente, como se puede apreciar en la tabla 1. La independencia entre diferentes armónicos se hace aún más evidente al aumentar  $l$ ; se comprobó, otra vez más, específicamente para los orbitales g.

Tabla 1. Comparación de patrones de convergencia de la energía entre interacciones de configuraciones sólo con orbitales p y con el agregado de orbitales s, sin contar con la configuración de referencia. Energía en hartree.

base	- $\Delta E_{11}$	base	- $\Delta E_{11}$
7p			
8p	0.608	10s,8p	0.586
9p	0.272	10s,9p	0.256
10p	0.147	10s,10p	0.146
11p	0.077	10s,11p	0.073

## 2.2 Saturación, y obtención de la base final.

Vamos a considerar optimizado un conjunto de OTS cuando la variación de cualquiera de los parámetros no afecte a la energía

en  $10^{-10}$  hartree.

Para obtener la base final el criterio es el siguiente. Se optimizan bases para cada  $l$ , con la configuración de referencia de Hartree Fock  $|s_1, \alpha s_1, \beta s_2, \alpha|$  y las configuraciones hasta doble excitadas FC construidas con orbitales de tipo  $l$  y, según la tabla 1, el orbital  $1s(\text{HF}) = s_1$ .

La parte radial de los orbitales  $s_1 = 1s(\text{HF})$  y  $s_2 = 2s(\text{HF})$  está expresada en una base de 5 OTS<sup>27</sup>. En el caso particular de  $l=0$  se podrá en consecuencia construir a lo más 5 orbitales ortogonales  $s_1, s_2, \dots, s_5$  (si no estamos dispuestos a aumentar el número de primitivas), cada uno de los cuales es una combinación lineal diferente de los 5 OTS. Si queremos por ejemplo 6 orbitales de tipo  $s$  se agrega un sexto orbital expresado como un sólo OTS, de manera que después de la ortogonalización resulta un conjunto de 6 orbitales expresados como 6 combinaciones lineales diferentes de los mismos 6 OTS. Para mantener inalterada la configuración de Hartree-Fock es absolutamente necesario que estos primeros 5 OTS ya no participen de ninguna variación y permanezcan fijos. Entonces, se variará en la optimización únicamente el sexto OTS, en el caso de los 6 orbitales. De acuerdo con esto para 10 orbitales  $s$  se optimizaron solamente los últimos 5 OTS.

Al optimizar la base para armónicos diferentes a  $l=0$  se conservan solamente los 2 orbitales  $s_1$  y  $s_2$  (HF), de la configuración de referencia y se construye a partir de  $m$  primitivas,  $m$  orbitales de la simetría  $l$  en cuestión. Se generan entonces todas las configuraciones de todas las subclases pertenecien-

tes al género FC.

Se dispone de cierto número de orbitales con simetría  $l$ , y en sucesivos cálculos se varían las primitivas hasta que este conjunto de orbitales esté optimizado, y se tenga una energía correspondiente  $E_{i,l}$ , donde  $i$  indica el número de primitivas. A partir de ahí se van incluyendo una a una más primitivas y se van reoptimizando las bases resultantes. Este proceso se repite hasta saturar la base y obtener una energía correspondiente  $E_{i,l}$ .

Se dice que un conjunto de primitivas está saturado si el agregado de una primitiva más ya no contribuye en cierto umbral de energía. Si se alcanza la saturación en ese umbral para cada armónico eso quiere decir que se convergió para esta clase de simetría. Se detiene entonces el proceso de incremento de primitivas.

El umbral fue del orden de  $10^{-7}$  hartree para armónicos con  $l$  bajo, aunque para orbitales con  $l$  alto el umbral se tomó más pequeño, del orden de  $10^{-8}$  hartree.

Se realiza la optimización y saturación para todos los armónicos, y se rescatan las bases saturadas para cada uno de ellos, a fin de constituir la base final, que resultó de

10s9p8d7f6g5h5i5k4l.

Los resultados están consignados en la tabla 2, para cada  $l$ . Los datos separados corresponden a un aumento extra de primitivas y orbitales, que no fueron incorporados en la base final para mantener el cálculo dentro de límites razonables de cómputo, pero sirvieron para encontrar los mejores patrones de convergencia.

Finalmente, en la misma tabla 2 está la base final, con los

valores óptimos de los parámetros  $n$ , y  $Z_{11}$ . " $3s=3.154$ " debe entenderse como el OTS de tipo  $s$ , con número cuántico principal  $n_1 = 3$ , y con el exponente  $Z_{11} = 3.154$ .

TABLA 2. Energías e incrementos de energías (en  $\text{A}^{\text{h}}\text{artree}$ ) para el estado  $1s^2$  litio con una función  $1s$   $x$  y (correlación FC) al aumentar la base de OTS.

Número de primitivas	Energía	$-\Delta E_{11}$	$-\Delta E_1$	$-\Delta E_L$
7s	-7.433 197 111			
8s	98 761	1.650		
9s	99 361	0.620		
10s	667	0.286		
s11s	802	0.141		
s12s	871	0.063		
...				
e s	951		0.284	474.259

base final, 10 orbitales tipo  $s$ :

$1s=4.699$ ,  $1s=2.478$ ,  $2s=1.77$ ,  $2s=0.81$ ,  $2s=0.643$ ,  $3s=4.85$ ,  
 $4s=3.675$ ,  $5s=9.184$ ,  $6s=6.724$ ,  $7s=9.50$ .

8p	-7.434 475 670			
7p	77 192	1.876		
8p	800	0.608		
9p	78 072	0.272		
s10p	220	0.147		
s11p	296	0.077		
...				
e p	410		0.338	1752.717

base final, 9 orbitales tipo  $p$ :

$2p=2.531$ ,  $3p=2.901$ ,  $3p=4.97$ ,  $4p=1.46$ ,  $4p=9.50$ ,  $5p=3.668$ ,  
 $5p=10.863$ ,  $6p=1.863$ ,  $7p=13.398$ .

Número de primitivas	Energía	$-\Delta E_{it}$	$-\Delta E_t$	$-\Delta E_t$
5d	-7.432 898 293			
6d	900 168	1.874		
7d	901 007	0.839		
8d	406	0.399		
* 9d	599	0.192		
*10d	732	0.133		
...				
* d	992		0.585	176.300

base final, 8 orbitales tipo d:

3d=3.78, 4d=3.07, 4d=12.60, 5d=13.07, 6d=3.69, 7d=7.158,  
8d=17.34, 8d=2.65

4f	-7.432 761 916			
5f	3 755	1.839		
6f	4 570	0.815		
7f	5 096	0.436		
*8f	233	0.227		
*9f	365	0.132		
...				
* f	591		0.584	39.898

base final, 7 orbitales tipo f:

4f=2.28, 5f=15.65, 6f=6.06, 7f=5.18, 8f=21.32, 9f=16.47, 9f=5.79.

2g	-7.432 734 260			
3g	736 384	2.124		
4g	737 468	1.084		
5g	738 178	0.710		
6g	588	0.409		
* 7g	821	0.233		
* 8g	964	0.143		
* 9g	739 050	0.086		
*10g	107	0.057		
...				
* g	248		0.660	13.556

base final, 6 orbitales tipo g:

5g=10.676, 6g=3.51, 7g=13.09, 8g=6.23, 9g=7.796, 10g=16.658.

Número de primitivas	Energía	$-\Delta E_i$	$-\Delta E$	$-\Delta E_i$
2h	-7.432 729 199			
3h	30 036	0.838		
4h	515	0.495		
5h	869	0.337		
*6h	31 084	0.215		
*7h	216	0.132		
*8h	306	0.090		
...				
* h	545		0.674	5.85

base final, 5 orbitales tipo h:  
6h=13.96, 7h=4.42, 8h=16.32, 9h=6.56, 10h=6.10.

1i	-7.432 726 744			
2i	7 357	0.613		
3i	757	0.400		
4i	28 004	0.247		
5i	176	0.172		
*6i	300	0.124		
*7i	381	0.080		
*8i	442	0.061		
...				
* i	677		0.500	2.985

base final, 5 orbitales tipo i:  
7i=16.72, 8i=5.33, 9i=6.36, 8i=17.38, 10i=7.70.

1k	-7.432 726 247			
2k	565	0.318		
3k	771	0.206		
4k	913	0.142		
5k	27 026	0.112		
*6k	099	0.074		
*7k	146	0.046		
...				
* k	261		0.234	1.596

base final, 5 orbitales tipo k:  
8k=18.18, 9k=6.027, 10k=7.032, 9k=19.425, 11k=6.157.

Número de primitivas	Energía	$-\Delta E_{il}$	$-\Delta \epsilon$	$-\Delta E_l$
11	-7.432 726 008			
21	191	0.183		
31	316	0.125		
41	403	0.087		
*51	466	0.063		
*61	512	0.046		
...				
* 1	700		0.296	1.008

base final, 4 orbitales tipo l:  
 91=20.521, 101=6.573, 101=21.841, 111=7.673.

*2a	-7.432 725 9850			
*3a	26 0696	0.084		
*4a	1249	0.055		
*5a	1628	0.038		
...				
* a	2793		0.587	0.587

No se incluyeron orbitales tipo m en la base final.  
 En esta tabla "orbitales" se refiere a OTS.

### 2.3 Truncamiento de la expansión radial

Las excitaciones FC, además de ser utilizadas para la obtención de la base final optimizada, sirven para estimar  $\Delta^{l+1}$  hasta cierto valor máximo de  $l=i_x$ ;  $\Delta^{l+1}(l_x)$ .

Como no consideramos infinito número de primitivas como funciones de base para la parte radial, habrá que compensar la cantidad

$$\Delta_i = E_{i_0} - E_{i_1} = \sum_{l=1}^{i_0} \Delta E_{il}$$

(V.6)

donde  $i_0$  es el número máximo de primitivas para cada  $l$ , en la base para la parte radial de cada orbital.

La tercera entrada de la tabla 2 corresponde a los valores absolutos de la diferencia entre la energía calculada con  $i$  primitivas y la energía calculada con  $i-1$  primitivas, es decir  $\Delta E_{i,1}$ . La cuarta entrada consigna los valores de  $\Delta_i$ , que se repiten en la tabla 3.

-----  
 Tabla 3. Truncamientos para el par  $1s2s$  para  $1 \leq 8$ , energías en hartree.  
 -----

$i$	$\Delta_i$
0	-0.284
1	-0.338
2	-0.585
3	-0.584
4	-0.660
5	-0.674
6	-0.500
7	-0.234
8	-0.296
$\sum_{i=0}^8 \Delta_i$	-4.155

-----

Supusimos para obtener  $\Delta_i$  que los incrementos  $\Delta E_{i,1}$  siguen patrones del tipo

$$\Delta E_{i,1} = A(i+1 \cdot D)^{-P}$$

(V.7)

A, P, y D son parámetros a optimizar que se ajustan a los  $\Delta E_{i,1}$  empíricos de las listas de la tabla 2. Para cada  $i$  se tendrán

diferentes parámetros y a partir de la fórmula (V.6), se obtienen los truncajes para cada  $l$ . Finalmente, se suman todos los  $\Delta_l$ , para obtener el error por truncamiento hasta  $l_1=8$ :

$$\Delta^{1220}(I_1=8) = \sum_{l=1}^{l_1=8} \Delta_l = -4.155 \mu \text{ hartree.}$$

(V.8)

donde  $l_1=8$  es el máximo valor de  $l$  en la base.

Los parámetros A, P, D óptimos se encuentran con el programa SIMPLEX, para minimizar cualquier tipo de funcional. En nuestro caso minimiza el funcional  $\chi^2(I)$  definido como

$$\chi^2(I) = \sum_{i=1}^{I_1} \frac{|\Delta E_{i_1}(\text{teórico}) - \Delta E_{i_1}(\text{empírico})|}{\Delta E_{i_1}(\text{empírico})}$$

(V.9)

Este funcional es una suma de "errores relativos" de los puntos teóricos, generados por V.7, respecto a los puntos empíricos  $\Delta E_{i_1}$ .  $i_1$  es el índice de un orbital tal que  $i_1 - i_1$  sea un conjunto de puntos empíricos de los cuales se obtenga el mejor patrón (V.7), con el criterio de que  $\chi^2(I)$  sea lo menor posible.

El índice  $i_1=0$  significa tomar en la fórmula (V.5) un  $i$  tal que  $\Delta_i$ , ya no se modifique en  $10^{-10}$  hartree. Este "infinito" no pasa entonces, en general, de  $n = 80$ .

Un patrón de convergencia refleja el comportamiento de la energía, o más precisamente de los incrementos de energía al aumentar el número  $n$  de primitivas, a través de fórmulas como la (V.7), aunque otra podría haber sido la expresión analítica que ajuste correctamente los datos empíricos.

Fórmulas similares a (V.7) se han utilizado en cálculos

atómicos previos.<sup>10</sup>

#### 2.4 Truncamiento de la expansión angular.

Se define a la energía extrapolada para cada  $l$  como  $E_{l,\dots}$  y a la contribución de energía que hace cada armónico  $l$  a la energía de Hartree-Fock o de referencia como  $\Delta E_l$ :

$$\Delta E_l = E_{l,\dots} - E(\text{referencia})$$

(V.10)

En la tabla 2 se consignan además de los valores de  $E_{l,\dots}$ , las energías extrapoladas  $E_{l,\dots}$  y  $\Delta E_l$  en la segunda y quinta entradas respectivamente.

Se plantea ahora la obvia cuestión de cuánto se está perdiendo al considerar en la IC solamente orbitales hasta  $l_c=8$ . Podemos definir esta cantidad como

$$\Delta_{\text{empular}} = \Delta^{1s^2}(l_c=\infty) - \Delta^{1s^2}(l_c=8) = \sum_{l=9}^{\infty} \Delta E_l = -2.077 \mu \text{ hartree.}$$

(V.11)

Supusimos, nuevamente, una expresión para  $\Delta E_l$  en función de  $l$ , para ajustar los datos empíricos  $\Delta E_l$ , enlistados en la tabla 4:

$$\Delta E_l = F(l+\gamma)^{-\delta} + G(l+\epsilon)^{-\delta}$$

(V.12)

donde  $F$ ,  $\gamma$ ,  $G$  y  $\epsilon$  son, nuevamente, parámetros ajustables.

Esta expresión se apoya en argumentos teóricos<sup>11</sup> desarrollados para el par  $1s^2$  del helio.

Según los resultados se advierte que para  $\Delta^{1,2,3}$  el término de (V.12) con la potencia (-4) es una pequeña corrección al término con potencia (-6), que resulta dominante en la expresión.

Tabla 4. Contribución (en Hartree) de cada armónico a la energía de la configuración de referencia.

$l$	$\Delta E_l$
0	- 474.259
1	-1752.717
2	- 176.300
3	- 39.898
4	- 13.556
5	- 5.853
6	- 2.943
7	- 1.553
8	- 1.008
9	- 0.587
$\sum_{l=0}^{\infty} \Delta E_l$	- 2.077
$\Delta^{1,2,3}$	- 6.232

La necesidad de disponer de más datos empíricos para este nuevo tipo de ajuste impuso la búsqueda de un patrón de convergencia para  $l=9$ , es decir excitaciones FC con orbitales forzados por primitivas (OTS) de tipo "m". Se optimizaron bases con dos, tres y finalmente cuatro primitivas y se obtuvieron, igual que para los armónicos con menor  $l$  que efectivamente se incluyeron en la base final, unos parámetros A,P,D idóneos y una energía extrapolada, y de aquí la contribución a la energía de las

excitaciones con orbitales  $n$ .

## 2.5 $\Delta^{1s2s}$

Sumando los errores de truncamiento de la parte radial y angular tenemos finalmente, a partir de las ecuaciones (V.7) y (V.10)

$$\Delta^{1s2s} = \Delta^{1s2s}(I_p=0) = \Delta^{1s2s}(I_p=8) + \Delta_{angular} =$$

$$(-6.155 - 2.077) \mu\text{hartrees} = -6.232 \mu\text{hartrees}$$

(V.13)

## 2.6 Estrategias de optimización

La búsqueda de los parámetros no lineales óptimos fue en su mayoría hecha "a mano", es decir por ensayo y error, haciendo un cálculo por variación de alguno de los parámetros, aunque buscando siempre aquellos que bajarán la energía.

Fue una tarea difícil, que constituye una de las limitaciones más tangibles del método de IC. La dificultad radica en la escasa independencia, a través de  $\langle H \rangle$ , de la variación de la energía ante la variación de cada parámetro. Otro efecto a señalar es que la energía podía estabilizarse de una manera aparente, como resultado de localizaciones en "mínimos locales".

Un criterio muchas veces utilizado fue el de ir optimizando parámetros por pares de primitivas, donde cada par tenía una primitiva con  $Z_{1,1}$  grande y una primitiva con  $Z_{1,1}$  pequeña, relacionados con la distancia promedio de los electrones al

núcleo según (V.14). En gran número de ocasiones resultó conveniente comenzar con parámetros que dieran los radios promedios de los DTS dominantes en los orbitales HF:

$$r = \frac{2M \cdot 1/2}{\sigma_n}$$

(V.14)

Afortunadamente, se contó en la etapa final del cálculo con la subrutina AUTOPT de NCIATOM<sup>20</sup>, que permitió hacer esta optimización de un modo automático.

#### 7. *Cómputo*

El *software* empleado consistió esencialmente de los programas WOMPSE<sup>22</sup> y NCIATOM<sup>20</sup>. El primero tiene como objetivo construir el espacio de eigenfunciones de simetría de N electrones (3 en nuestro caso), que servirá de base para desarrollar la función de prueba variacional, expresada como una expansión de IC (IV.11). WOMPSE pide como datos el número de partículas, la configuración de referencia, la simetría y una lista de determinantes de Slater, cada uno de los cuales representa diferentes subclases, y el número de orbitales para cada valor de l en la base. Se generan entonces todas las funciones proyectadas, componentes de la expansión (IV.11).

El programa NCIATOM sirve para calcular y diagonalizar H en la base de configuraciones y encontrar la energía y el eigenvector caracterizado por todos los coeficientes de la expansión de IC.

Los parámetros variacionales se buscan a mano o automáticamente; para esto el programa evalúa primero los elementos de matriz entre las configuraciones proyectadas generadas por WONPSE, con el empleo de fórmulas y el conocimiento previo de una buena cantidad de elementos de matriz que resultan nulos. Los elementos de matriz vienen dados en términos de integrales de un cuerpo y dos cuerpos, expresadas en términos de los orbitales ortogonales de la base y de coeficientes de acoplamiento que son esencialmente integrales de tres armónicos esféricos<sup>11</sup>. Las integrales sobre la base de orbitales se obtienen a partir de integrales de uno y dos cuerpos sobre las funciones primitivas, en este caso particular orbitales de tipo Slater (DTS), usando la transformación de 4 índices.<sup>12</sup> Ya obtenidos los elementos de matriz se utiliza los programas DVDSON<sup>13</sup> o HQR111<sup>14</sup> para, ahora sí, obtener los eigenvalores de H.

Los cálculos se realizaron en el IFUNAM inicialmente con la VAX-11/780; siguieron con la VAX-3900 y para el cálculo final con la IC completa se dispuso de una IBM Risc 6000/520, que empleó aproximadamente 21 minutos para construir y obtener el eigenvalor más bajo de la matriz final de orden 3653, con la subrutina DVDSON.

## CAPITULO VI

### 1. Estimación de $\Delta^{1s^2}$ .

Se podría, en principio, optimizar una base de orbitales para el par  $1s^2$  (referencia y excitaciones del carozo), tal como se hizo para el par  $1s2s$ . Sin embargo, el número requerido de funciones primitivas de base para la parte radial impediría, por falta de recursos computacionales, evaluar  $\Delta^{1s^2}$  del modo en que se hizo para  $\Delta^{1s2s}$  en [V.2]. Esto es debido a que la energía de correlación del par  $1s^2$  presenta una convergencia muy lenta al aumentar las funciones de base, y en consecuencia no puede advertirse, con relativamente pocos OTS, un patrón suficientemente preciso para los incrementos de energía.

La razón es que de una manera u otra estamos superponiendo funciones determinantes de Slater que son correctas para partículas independientes y que en su agregado se acercan a la función exacta, cubriendo cada vez mayores porcentajes de correlación, pero precisamente pierden aproximación cuando tienen que representar a un par tan ligado como  $1s^2$ , donde la correlación electrónica es de consideración.

Podemos calcular la energía del litio para el par  $1s$ , y la energía del  $Li^2$  con una base reducida en número de primitivas, pero con las mismas funciones de la base final obtenida en [V.2]. Si vamos aumentando la base hasta llegar a la base final y en cada paso calculamos la energía, advertiremos que los incrementos de energía (tabla 5) se parecen cada vez más, previendo en el límite asintótico, un comportamiento coincidente en ambos patrones de convergencia.

Esto quiere decir que si la tendencia persiste, se puede prever

que

$$E_{Li, \text{super}}(\text{base } e) - E_{Li, \text{super}}(\text{base final}) - E_{Li}(\text{base } e) - E_{Li}(\text{base final}) \quad (\text{VI.1})$$

Pero  $E_{Li}(\text{base } e)$  tiene que ser la energía no relativista del  $\text{Li}^+$  considerada exacta en 9 cifras, es decir la energía obtenida por Pekeris utilizando coordenadas perimétricas en la función de prueba.<sup>20</sup>

Se justifica entonces la hipótesis sobre

$$\Delta^{1s} = E_{Li}(\text{Pekeris}) - E_{Li}(\text{base final})$$

(VI.2)

Este tipo de ecuaciones fueron utilizadas en cálculos previos con resultados positivos.<sup>20</sup>

Tabla 5. Comparación de las energías de la expansión de IC para al capa K del Litio y las energías del  $\text{Li}^+$  calculadas con la base final.

Tamaño de la base	E $\text{Li}$ (capa K)	- $\Delta E$	E( $\text{Li}^+$ )	- $\Delta E$
7s6p5d4f3g2h2i2k1l	-7.474 935 913		-7.279 283 945	
8s7p6d5f4g3h3i3k2l	5 172 652	236.739	520 928	236.983
9s8p7d6f5g4h4i4k3l	354 305	181.653	702 741	181.822
10s9p8d7f6g5h5i5k4l	415 558	61.253	784 013	61.262
*			-7.279 913 386	149.373

El error  $\Delta^{1s}$  contiene compensación para dos "defectos": el truncamiento de una expansión radial, y el efecto de que la base

final se optimizó sólo para las excitaciones FC, excluyendo las excitaciones del carozo.

La deficiencia por optimización se compensa del siguiente modo. Supongamos que la base de orbitales, optimizada para la configuración de referencia y excitaciones FC resulta deficiente para las del carozo. Esta deficiencia se reflejará por supuesto en el cálculo de  $E_{Li^+}$  (base), ya que en él por definición todas las excitaciones son del "carozo". En el cálculo de la energía del  $Li^+$  se obtendrá un valor más pequeño (en valor absoluto) que aquél obtenido con una base optimizada especialmente para la capa K. Al hacer la diferencia (VI.2), se tendrá en consecuencia un  $\Delta^{1st}$  más grande (en valor absoluto) y lo que representa una compensación mayor.

#### 1.2 Resultados.

$$E_{Li^+} \text{ (Pekeris)} = -7.279913386 \text{ hartree}$$

$$E_{Li^+} \text{ (base)} = -7.279764013 \text{ hartree}$$

De la ecuación VI.2

$$\Delta^{1st} = -149.3732 \text{ hartree}$$

#### 2. Incertidumbre ( $\delta$ ).

Una de las ventajas complementarias con las que cuenta el método de IC, es la naturalidad con la que se puede estimar la incertidumbre del cálculo o el grado de precisión en el resultado final de la energía.

La incertidumbre es generada necesariamente en el momento en que datos empíricos son empleados para extrapolar datos "teóri-

cos", con un patrón como (V.7).

Vamos a definir a  $\xi$  como la suma de tres términos:

a) un error  $E_i$  definido como la suma sobre todos los  $l$  de la mitad de la diferencia entre valores  $\Delta_{1l}$  obtenidos con diferentes patrones de convergencia (V.7) para diferentes grupos de puntos

$E_{1l}$  empíricos, para cada  $l$ . Supongamos que para cierta  $l$  se encontró un buen patrón para los últimos tres  $E_{1l}$  empíricos y se llamó a esto "patrón A". Luego se trata de buscar un buen patrón de convergencia para los tres puntos mencionados más los puntos  $E_{1l}$  empíricos extra señalados en las tablas con asterisco (\*). Si se consigue un buen patrón, se toma como "patrón C". Si no es el caso, es decir que no se tenga para el patrón C un valor  $\Delta_{1l}$  (Ec V.9) menor a 0.20 habrá que limitarse a un patrón que ajuste correctamente sólo los puntos extra (patrón B). Estos patrones A, B, y C serán diferentes y definimos al error  $E_i(l)$  como

$$e_i(l) = \Delta_{1l}(\text{patrón C}) - \Delta_{1l}(\text{patrón B})/2$$

(VI.3)

o

$$e_i(l) = \Delta_{1l}(\text{patrón B}) - \Delta_{1l}(\text{patrón A})/2$$

(VI.4)

en la notación en la que  $\Delta_{1l}(\text{patrón X})$  es el el valor de  $\Delta_{1l}$  obtenido a partir de un patrón X.

La segunda opción corresponde al caso en que resultó imposible conseguir un buen patrón C.

Finalmente,

$$e_1 = \sum \epsilon_1(j)$$

(VI.5)

b) El otro tipo de error es  $\epsilon_2$  y es la incertidumbre relacionada con la dispersión de los datos empíricos de energía respecto a los datos teóricos (o viceversa). Suponemos que se conserva a infinitos puntos un error relativo promedio, definido como

$$\bar{v}(j) = \frac{1}{N} v(j)$$

(VI.6)

donde  $N = i, -i, +i$  es el número de puntos empíricos con los que se encuentra determinado patrón y  $v(j)$  está definida en la ecuación (V.9).

Hay que considerar la suma de todos los errores absolutos para cada punto, a partir de los  $\bar{v}(j)$ . Entonces, se tiene para cada  $i$  un error

$$e_2(j) = \sum_{i=1}^N \Delta E_{ij} \bar{v}_i$$

(VI.7)

por lo tanto el error total de este tipo resulta:

$$e_3 = \sum e_3(l)$$

(VI.8)

c) Por último, hay que considerar un  $E_3$  definido como la mitad de la variación máxima entre dos  $\Delta \dots$  (ver V, 2.4) obtenidos con diferentes patrones (V.12).

Finalmente,

$$\delta = e_1 + e_2 + e_3 = 0.72 \text{phartree}$$

(VI.9)

### 3. Inclusión de excitaciones triples y cálculo de E(base).

Para calcular E(base) hay que incluir en la lista de configuraciones todas las excitaciones simples y dobles, y además para que la IC sea completa, todas las excitaciones triples.

Conviene clasificar las excitaciones triples según el orbital con mayor  $l$  involucrado en los determinantes. Habrá así triples hasta  $l=0$ , hasta  $l=1$  (que incluyen triples con  $l=0$ ), etcétera.

Las excitaciones triples son aquellas configuraciones en las que no aparece ninguno de los orbitales que conforman el determinante de la configuración de referencia. Genéricamente se pueden definir como excitaciones de  $s_1^2 s_2$  a  $x$  y  $z$ , donde  $x$ ,  $y$  y  $z$  son orbitales necesariamente diferentes a los que conforman la configuración de referencia.

Dado que las excitaciones triples no interactúan con la

configuración de referencia, no contribuyen a la energía a orden cero en la función de onda. Pero si lo hacen a primer orden, teniendo elementos de matriz no nulos con la función de onda a este orden, es decir una IC que incluya todas las excitaciones simples y dobles. Entonces vamos a ir calculando la energía con la base final, incluyendo todas las excitaciones simples y dobles e incorporando las excitaciones triples con cada vez mayor valor de  $l$ .

Por fin, al tener el valor de la energía calculada con la IC más grande, que incluye excitaciones con orbitales  $g$ , se tiene, en definitiva,  $E(\text{base})$ .

Las excitaciones triples incluidas son, con orbitales  $s$ :

$s, s^2, s, s^2, s, s, s, s$ .

Con orbitales  $p$ :

$s p^2, s p p'$

Con orbitales  $d$ :

$s d^2, s d d', s^2 d, s s' d, d p^2, d p p'$

Con orbitales  $f$ :

$s f^2, s f f', p d f, d f^2, d f f'$

Con orbitales  $g$ :

$s g^2, s g g', g s^2, g s s', d g^2, d g g', g d^2, g d d', p f g, g f^2, g f f'$

Con orbitales  $h$ :

$s h^2, s h h', f g h, d h^2, d h h', g h^2, g h h'$ .

No se incluyeron  $g f^2$  ni  $g f f'$  en el grupo final de las excitaciones con orbitales  $g$  porque prácticamente no contribuyen a la energía.

La tabla 6 muestra la sucesión de energías del Litio al ir incluyendo las excitaciones triples.

Al disponer de las triples hasta f se obtuvo una IC con 4740 términos o configuraciones, lo cual hacía esperar una IC demasiado grande si se quería incluir armónicos mayores.

La estrategia fué eliminar, para las excitaciones triples hasta l=3, algunas configuraciones de la lista de entrada que aportaran una energía despreciable, y además, truncar, para efecto únicamente de las excitaciones triples, la base de primitivas dónde era notorio que las contribuciones significativas eran aportadas nada más que por las configuraciones con los primeros orbitales. De esta manera, se encuentra que las triples con f requieren de una base de 5s4p2d4f, lo que da una IC de únicamente 2158 términos.

La diferencia entre la energía calculada con esta IC y la energía calculada con los 4740 términos, es precisamente  $\Delta_{ic}$ , y habrá también que sumarla a  $E(\text{base})$ , ya que esta incluye para los f el conjunto de configuraciones correspondiente al IC de 2158 términos.

De los cálculos se observó que pueden omitirse las excitaciones triples que involucren armónicos altos de la base, es decir orbitales de tipo i, k, o l, pues son configuraciones que aportarán menos energía que aquellas triples con orbital cuales contribuyeron 0.14 hartree.

Rescatamos de la tabla 6 estos importantes resultados:

$E(\text{base}) = E(\text{triples, hasta h}) = -7.477906662 \text{ u.a.}$

$\Delta_{ic} = -0.15 \text{ hartree.}$

Tabla 6. Progresión del cálculo IC con la base final de OTS.

	Energías	Tamaño IC
E(ref)	-7.432 725 692 0	1
E(simples y dobles)	-7.477 860 886 7	804
E(triples, hasta p)	-7.477 890 256 0	1620
E(triples, hasta d)	-7.477 804 4	2948
E(triples, hasta f)	-7.477 906 25	4740
E(triples/trunc.hasta f)	-7.477 906 10	2158
$\Delta_{ic} =$	-0.000 000 15	
E(triples, hasta g)	-7.477 906 52	2778
E(triples, hasta h)	-7.477 906 662	3653
E(base) + $\Delta_{ic}$	-7.477 906 81	

E(base) = E(triples, hasta h) = -7.477906662 u.a.

#### 4. Correcciones

Presentamos un par de correcciones a la energía final por mero formalismo, porque la corrección total es del orden de  $10^{-8}$  hartree y el grado de precisión resultó de  $10^{-7}$  hartree.

a. Al calcular la energía  $E_{i \times 9, i}$  con los 9 orbitales p que van en la base se obtuvo un valor más alto que un cálculo posterior que se hizo con el fin de encontrar un buen patrón de convergencia para los p. La diferencia entre estas dos energías se perdió en el cálculo de E(base), pues no se tomó la mejor base posible para los p, y es necesario reincorporarla al final.

Esta cantidad  $\lambda$  se define

$$\lambda = E(9p, \text{base final}) - E(9p, \text{base correcta}) = -2.5 \times 10^{-8} \text{ hartree}$$

(VI.10)

b. Por un error de transcripción, se puso en la base final el quinto OTS de tipo k,  $10k=8.1E7$ , cuando era en realidad  $11k=8.157$ . Esto lleva a otra compensación de energía, dada por

$$\tau = E_{i=0, 107}(11k=8.157) - E_{i=0, 107}(10k=8.157) = -1.88 \times 10^{-8} \text{ hartree.}$$

(VI.11)

Sumando ambas correcciones se tiene aproximadamente

$$\text{corrección} = \lambda + \tau = -4.4 \times 10^{-8} \text{ hartree.}$$

(VI.12)

##### 5. Resultado final

Agregando todas las compensaciones ya calculadas, de las cuales sólo  $\Delta^{1s^4}$  no proviene totalmente del propio cálculo e incorporando las correcciones de la sección anterior se tiene de la ecuación (V.5):

$$E_{nr} = -7.478\ 062\ 45(72)$$

##### 6. Conclusiones

El resultado final  $E_{nr}$  puede ser comparado, en la tabla 7, con los resultados previos que motivaron esta investigación. Se tiene que la energía obtenida resulta  $3\mu\text{hartree}$  más baja que la mencionada de King utilizando IC combinada con funciones de  $r_{12}$ , pero  $11\mu\text{hartree}$  por arriba de la estimación empírica que

utiliza el resultado experimental y diversas correcciones (ver Bibliografía, 7).

Tabla 7. Energía no relativista del estado base del Li, en u.a., y comparación con resultados previos.

Especificación	Energía (u.a.)
E(base) + $\Delta_{1,c}$	-7.477 906 81
$\Delta_{1,2,3}$	-0.000 006 23
	-0.000 149 37
Correcciones	-0.000 000 05
$E_{ex}$	-7.478 062 46 ± 0.000 000 72
E(King)	-7.478 059
$E_{ex}^*$	-7.478 073

\* estimación semiempírica, referencia 25.

Si nos atenemos a la "veracidad" de nuestro resultado, se advierte que el resultado de King cubre el 99.993 % de la energía de correlación en vez del 99.97 % reportado, donde el porcentaje de energía de correlación es definida como

$$\%E_{corr} = \frac{E_{corr}}{E_{exacta}} \times 100 = \frac{E' - E(King)}{E(exacta) - E(King)} \times 100$$

(VI.13)

suponiendo  $E' = E(\text{King})$  y  $E(\text{exacta}) = E$  (este trabajo).

Se concluye que el resultado de King aún puede mejorarse de manera significativa en unos 3 hartree.

Como el método Hylleraas-IC puede utilizarse también para otros sistemas de tres partículas, en especial cuando las parti-

culas tienen masas comparables a la masa total del sistema, es de interés establecer la confiabilidad de sus resultados en sistemas como el  $\text{Li } 1s^2 2s$ , donde un método como el de IC pueda proporcionar cotas de error pequeñas.

También resultó interesante conocer la energía de correlación del litio en su estado fundamental para poner a prueba la teoría relativista y los efectos de la electrodinámica cuántica. El error experimental en el potencial de ionización del litio es de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  y el error en el cálculo presente es de  $0.13 \text{ cm}^{-1}$ , por lo tanto la teoría puede ser puesta a prueba con este grado de precisión.

### Bibliografía.

1. Jáuregui, Rocio, "Notas de clase", IFUNAM, enero de 1991.
2. Hylleraas, E. A.; Undheim, B. Z. *Physics*, **65**, 759 (1930).
3. Bunge, A.V. y Bunge, C.F., "The calculation of atomic structures", capítulo del libro, en prensa.
4. Hylleraas, E.A., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 421 (1963).
5. King, F.W., *Phys. Rev. A* **40**, 1735 (1989).
6. Sobel'man, I.I., *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*, Oxford, Pergamon Press, 1972.
7. Cowan, R.D., *The theory of Atomic Structure and Spectra*.
8. Mizushima, M., *Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure*, New York, W. A. Benjamin, 1970.
9. Froese Fischer, Ch., *The Hartree-Fock Method for Atoms*, New York, Wiley and Sons, 1977.
10. Roothaan, C.C.J., *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
11. Löwdin, P.O., *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
12. Feynman, R.P., Leighton, R.B. y Sands, M., *The Feynman Lectures on Physics*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1966.
13. Löwdin, P.O., *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 520 (1962).
14. Landau, L.D., Lifshitz, E.M., *Quantum mechanics, Nonrelativistic Theory*, Oxford, Pergamon Press, 1965.
15. Bethe, H.A., Jackiw, R.W., *Intermediate Quantum Mechanics*, New York, Benjamin, 1968.
16. Rotenberg, A., *J. Chem. Phys.*, **39**, 512 (1963); computer program QCPE 37.
17. Bunge, Annik, "Electronic Wavefunctions for Atoms. III. Partition of Degenerate Spaces and Ground State of C", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **53**, Nº 1, pp. 20-26, 1 July 1970.
18. Karayianis, N. *J. Math. Phys.* **6**, 1204 (1965).

19. Löwdin, P.O., *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 966 (1964).
20. Bunge, C. F., "Schmidt orthonormalization of a basis expressible both as linear combinations and as projections of orthonormal primitive functions", *Computers Chem.*, **13**, 3 (1989).
21. Bunge, C.F., Bunge, A., "Symmetry Eigenfunctions Suitable for Many Electron Theories and Calculations. I. Mainly Atoms", *Int. J. Quant. Chem.*, **7**, 927 (1973).
22. Bunge, A.V., Bunge, C.F., Jáuregui, R., Cisneros, G., "Symmetry-Eigenfunctions for Many-Electron Atoms and Molecules: a Unified and Friendly approach for Frontier Research and Student Training", *Comp. Chem.*, **13**, 201 (1989).
23. Shavitt, I., in *Methods of Electronic Structure*, editado por Schaefer, H.F., pag. 189, New York, Plenum Press, 1977.
24. Bunge, C. F., *Phys. Rev.* **166**, 92 (1968).
25. Bunge, C. F., *Phys. Rev. A* **16**, 2496 (1977).
26. Bunge, A.V. y Bunge, C.F., *Phys. Rev. A* **30**, 2178 (1984).
27. Bagus, P.S., Gilbert, T.L. y Roothaan, C.C.J., *J. Chem. Phys.* **56**, 5195 (1972).
28. Bunge, C.F. *Theor. Chim.* **16**, 126 (1970)
29. Schwartz, C., *Math. Comp. Phys.* **2**, 241 (1962).
30. Bunge, A. V., Bunge, C. F., Cisneros, G., Jáuregui, R., Ley-Koo, E. programa NCIATOM para cálculos atómicos IC, (1965-1991)
31. Condon, E.U.; Shortley, G.H., *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1953.
32. Bunge, C.F., Bunge, A.V., Cisneros, G., Daudey, J.-P., "New Algorithms and Fortran Module to Carry out the Four-Index Transformation of Atomic and Molecular Physics Wholly in Central Memory", in *Comput. Chem.*, **12**, 91 (1988).
33. Berrondo, M., Bunge, A. V., Bunge, C. F. *Comput. Chem.* **10**, 269 (1986).
34. Bunge, A.V. y Bunge, C.F., "HQR111: An accurate, portable and fast diagonalization routine", in *Computers & Chemistry*, **10**, 259 (1986).

35. Pekeris, C.L., *Phys.Rev.* 112, 1649 (1958).
36. Bunge, A. y Bunge, C.F., *Phys. Rev.*, A1, 1599 (1970).
37. Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloë, F. *Quantum Mechanics*, New York, Wiley & Sons, (1977)
38. Pilar, F.L. *Elementary Quantum Chemistry*, New York, Mc Graw-Hill, (1968)
39. Slater, J. C. *Quantum theory of atomic structure*, NY, Mc Graw-Hill, 1960