

QUÍMICA CUÁNTICA DE SÓLIDOS

**DOC. EN CIENCIA
DE MATERIALES**

Curso Optativo - Otoño 2021

Omar De la Peña-Seaman



Instituto de Física (IFUAP)

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)

Curso Química Cuántica de Sólidos

Información General

Período de clases (19 sem.)

2 Agosto – 14 Diciembre 2021

Horario

Lunes y Miércoles: 9–11 hrs;
Jueves: 10–12 hrs.

Criterios de evaluación

- Tareas de cada tema.
- Exposición de tópicos relacionados con el curso.

Bibliografía

1. M. Springborg, *Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids*, 1st. edition (John Wiley & Sons, England, 2000).
2. R.M. Martin, *Electronic Structure: Theory and Practical Methods*, 1st edition (Cambridge Univ. Press, 2004).
3. W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd. edition (Wiley-VCH Verlag 2001).
4. D.S. Sholl, J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, 2nd. edition (John Wiley & Sons, 2009).

Curso Química Cuántica de Sólidos

Información General

Contenido del curso

- | | |
|---|----------------|
| 1. Fundamentos | (3 & 1/2 sem.) |
| 2. El método de Hartree-Fock | (3 & 1/2 sem.) |
| 3. Bases de expansión | (4 sem.) |
| 4. Teoría del funcional de la densidad (DFT) | (4 sem.) |
| 5. Cálculo de estructura electrónica y funciones de respuesta | (5 sem.) |

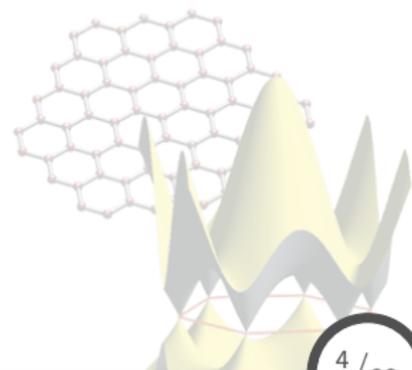
Fuente de consulta e información

Las sesiones de clase y las tareas estarán disponibles *on-line* al término de cada tema en la siguiente dirección:

http://www.ifuap.buap.mx/~oseaman/quantum_chemsol_2021.html

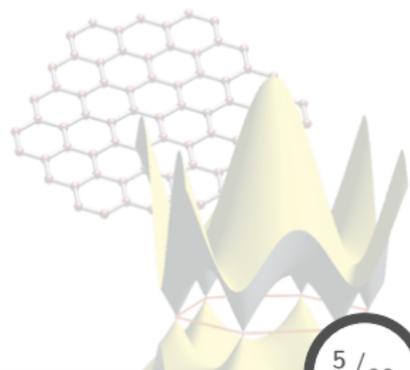
Contenido

1. Fundamentos



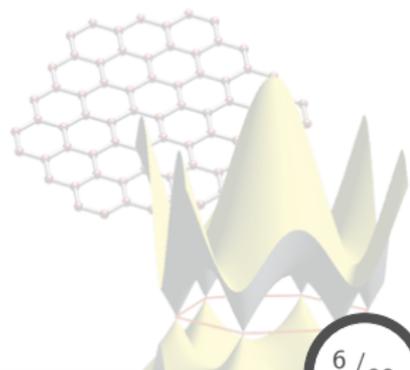
Contenido: Tema 01

1. Fundamentos
 - 1.1 Principio variacional
 - 1.2 Teoría perturbativa
 - 1.3 Ecuación de Schrödinger
 - 1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer
 - 1.5 Sistema de unidades atómicas



Contenido: Tema 01

1. Fundamentos
 - 1.1 Principio variacional
 - 1.2 Teoría perturbativa
 - 1.3 Ecuación de Schrödinger
 - 1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer
 - 1.5 Sistema de unidades atómicas



Principio variacional

Bases

El objetivo principal de la **Física Computacional del Estado Sólido** es resolver la ec. de Schrödinger¹ para un sistema de muchos electrones:

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

la cual puede ser resuelta de manera exacta en muy pocos casos, por tanto es deseable (al menos!!) poder aproximar la solución del problema:

$$\phi \approx \psi.$$

Para lograr lo anterior, es necesario atender las siguientes preguntas:

- **Cómo determinar ϕ ??**
- **Qué tan precisa es la ϕ encontrada ??**
- **Cómo se pueden comparar diferentes aproximaciones de la eigenfunción (diferentes ϕ) ??**

¹Independiente del tiempo



Principio variacional

Bases

Para responder tales cuestiones, se comienza considerando un problema de eigenvalores general:

$$\hat{A}f_n = a_n f_n \quad \forall \hat{A} \rightarrow \text{operador hermítico lineal.}$$

Como \hat{A} es hermítico \Rightarrow todos sus eigenvalores a_n son **reales** y se **asume** que debe existir uno que sea el **menor**² de todos ellos, y por tanto éstos pueden ser ordenados:

$$a_0 \leq a_1 \leq a_2 \leq \dots \leq a_{n-1} \leq a_n \leq a_{n+1} \leq \dots$$

El eigenvalor que nos interesa es a_0 , ya que uno de los principios básicos de la teoría cuántica (no-relativista) dicta:

*Un sistema buscará el estado que corresponda al de menor energía.*³

²Cuando \hat{A} corresponde al Hamiltoniano.

³Al menos a una temperatura de cero absoluto.

Principio variacional

Bases

De manera adicional, se puede exigir (por construcción) que las eigenfunciones f_n sean **ortonormales**,⁴

$$\langle f_n | f_m \rangle = \delta_{nm}.$$

Otro principio de la teoría cuántica que se utiliza es la expresión para calcular el valor esperado de un observable para un sistema en un estado dado,

$$\frac{\langle f_n | \hat{A} | f_n \rangle}{\langle f_n | f_n \rangle}, \text{ si } f_n = f_0 \Rightarrow \frac{\langle f_0 | \hat{A} | f_0 \rangle}{\langle f_0 | f_0 \rangle} = \frac{\langle f_0 | a_0 | f_0 \rangle}{\langle f_0 | f_0 \rangle} = \frac{a_0 \langle f_0 | f_0 \rangle}{\langle f_0 | f_0 \rangle} = a_0.$$

Por tanto, no se necesita conocer f_n o a_n para construir la aprox. propuesta ϕ , lo único que se requiere es:

- Saber de la **existencia** de la solución,
- Las eigenfunciones f_n deben formar **un set completo**.

⁴Sin pérdida de generalidad.

Principio variacional

Formalismo

Ahora, la pregunta es qué ocurre con el valor esperado a_0 para f_0 , cuando se reemplaza la eigenfunción por una función aproximada,

$$f_0 \approx \phi.$$

Debido a que existe la libertad de seleccionar ϕ , se puede escoger de tal manera que las integrales en el cálculo del valor esperado sean realizables,

$$\frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}.$$

Sin embargo, para conocer qué selección de la función arbitraria ϕ tiene un mejor desempeño,⁵ se puede usar la propiedad de **completos** de las eigenfunciones f_n , de tal manera que **cualquier** ϕ se exprese como:

$$\phi = \sum_n c_n f_n.$$

⁵Después se verá que significa "mejor".

Principio variacional

Formalismo

Utilizando la exp. anterior para ϕ , se calcula el valor esperado:

$$\begin{aligned}\frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} &= \frac{\langle \sum_{n_1} c_{n_1} f_{n_1} | \hat{A} | \sum_{n_2} c_{n_2} f_{n_2} \rangle}{\langle \sum_{n_1} c_{n_1} f_{n_1} | \sum_{n_2} c_{n_2} f_{n_2} \rangle} = \frac{\langle \sum_{n_1} c_{n_1} f_{n_1} | \sum_{n_2} c_{n_2} \hat{A} f_{n_2} \rangle}{\langle \sum_{n_1} c_{n_1} f_{n_1} | \sum_{n_2} c_{n_2} f_{n_2} \rangle}, \\ &= \frac{\langle \sum_{n_1} c_{n_1} f_{n_1} | \sum_{n_2} c_{n_2} a_{n_2} f_{n_2} \rangle}{\langle \sum_{n_1} c_{n_1} f_{n_1} | \sum_{n_2} c_{n_2} f_{n_2} \rangle} = \frac{\sum_{n_1 n_2} \langle c_{n_1} f_{n_1} | c_{n_2} a_{n_2} f_{n_2} \rangle}{\sum_{n_1 n_2} \langle c_{n_1} f_{n_1} | c_{n_2} f_{n_2} \rangle}, \\ &= \frac{\sum_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} a_{n_2} \langle f_{n_1} | f_{n_2} \rangle}{\sum_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} \langle f_{n_1} | f_{n_2} \rangle} = \frac{\sum_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} a_{n_2} \delta_{n_1 n_2}}{\sum_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} \delta_{n_1 n_2}}, \\ &= \frac{\sum_n c_n^* c_n a_n}{\sum_n c_n^* c_n} = \frac{\sum_n |c_n|^2 a_n}{\sum_n |c_n|^2}, \\ &\geq \frac{\sum_n |c_n|^2 a_0}{\sum_n |c_n|^2} = \frac{a_0 \sum_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = a_0.\end{aligned}$$

Es decir, no importa que tan aprox. sea ϕ a f_0 , su valor esperado será **siempre mayor** (o a lo mas igual) al eigenvalor menor a_0 .

⁶Utilizando la ortonormalidad de las funciones f_n .

Principio variacional

Variación

En el caso general, se busca una **solución aproximada** al **menor** eigenvalor y a su correspondiente eigenfunción para la siguiente ecuación,

$$\hat{A}f_0 = a_0 f_0 \quad \forall \quad f_0 = f_0(\mathbf{x}),$$

∴ la función de prueba también dependerá de \mathbf{x} , pero además puede depender de **parámetros** que ayuden a ajustar ϕ :

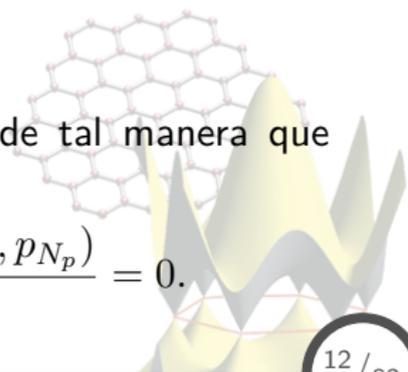
$$\phi = \phi(p_1, p_2, \dots, p_{N_p}; \mathbf{x}) \quad \forall \quad N_p = \text{num. máx. de parámetros},$$

por tanto, el **valor esperado** se vuelve una función de dichos parámetros,

$$\frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \tilde{a}(p_1, p_2, \dots, p_{N_p})$$

donde estos parámetros deben ser determinados de tal manera que **minimicen** \tilde{a} , es decir:

$$\frac{\partial \tilde{a}(p_1, p_2, \dots, p_{N_p})}{\partial p_1} = \dots = \frac{\partial \tilde{a}(p_1, p_2, \dots, p_{N_p})}{\partial p_{N_p}} = 0.$$



Principio variacional

Ejemplo: El átomo de hidrógeno

El Hamiltoniano para el electrón de un átomo de hidrógeno es,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

Usando ahora **unidades atómicas** para definir el problema,

$$\hbar = m = |e| = 4\pi\epsilon_0 = 1,$$

donde además la energía se expresa en Hartrees (1 Ha = 27.21 eV) y las longitudes en bohr (1 bohr = 0.5292 Å) \Rightarrow el Hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}.$$

Del problema de eigenvalores, se tiene como solución al **estado base**:

$$\hat{H}\psi_n = \epsilon_n\psi_n \Rightarrow \epsilon_0 = -\frac{1}{2} \quad \& \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}.$$

⁷El núcleo se considera ubicado en el origen.

Principio variacional

Ejemplo: el átomo de hidrógeno

Aplicando el **método variacional** para la siguiente función de prueba,

$$\phi = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}.$$

donde primero se calcula el **valor esperado** de ϕ ,

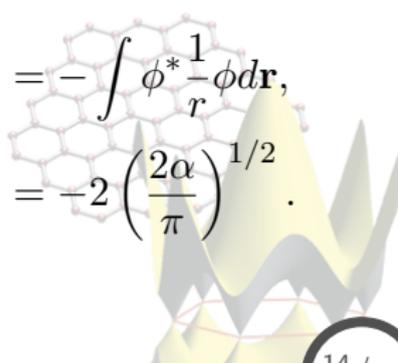
$$\begin{aligned}\tilde{E}(\alpha) &= \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \\ &= \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle, \\ &= \left\langle \phi \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right| \phi \right\rangle,\end{aligned}$$

ya que ϕ está normalizada.

Para la **energía cinética** (primera integral) se tiene:

$$\begin{aligned}\left\langle \phi \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi \right\rangle &= -\frac{1}{2} \int \phi^* \nabla^2 \phi d\mathbf{r}, \\ &= \frac{3}{2} \alpha.\end{aligned}$$

Para el término de la **energía potencial**,

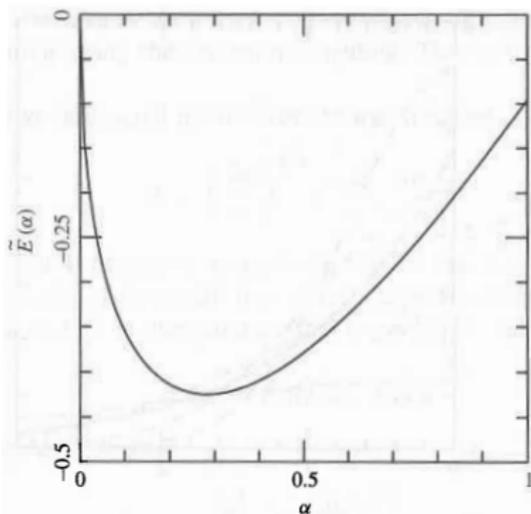
$$\begin{aligned}\left\langle \phi \left| -\frac{1}{r} \right| \phi \right\rangle &= -\int \phi^* \frac{1}{r} \phi d\mathbf{r}, \\ &= -2 \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/2}.\end{aligned}$$


Principio variacional

Ejemplo: El átomo de hidrógeno

Por tanto, para el **valor esperado**:

$$\begin{aligned}\tilde{E}(\alpha) &= \left\langle \phi \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right| \phi \right\rangle, \\ &= \frac{3}{2}\alpha - 2 \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{1/2}.\end{aligned}$$



Ahora, calculando la condición de extremal:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \tilde{E}(\alpha) = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{8}{9\pi} \approx 0.283.$$

Finalmente, con el valor anterior, se calcula la aprox. a la energía y la eigenfunción del **estado base**:

$$\tilde{E}(\alpha = 8/9\pi) \approx -0.424,$$

$$\phi(\alpha = 8/9\pi) = \frac{4}{3\pi} e^{-(8/9\pi)r^2},$$

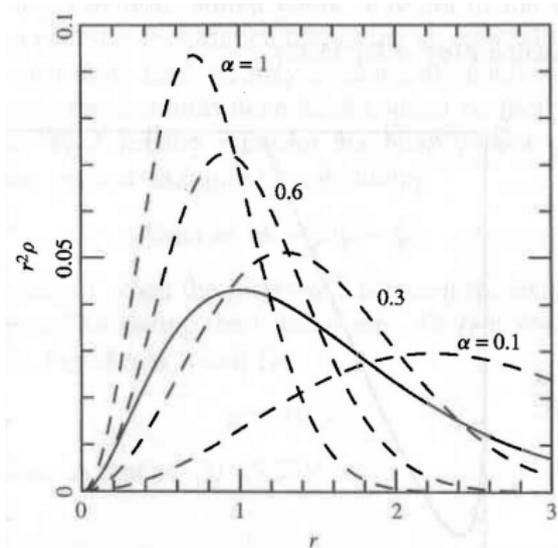
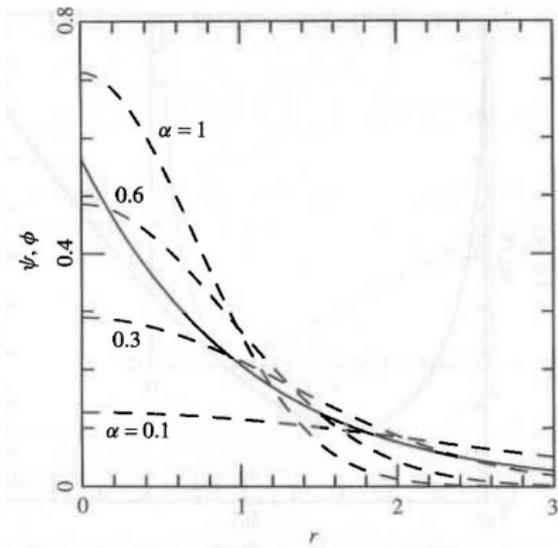
los cuales no difieren mucho de los valores exactos:

$$\epsilon_0 = -0.5, \quad \psi_0 = \frac{1}{\pi} e^{-r}.$$

Principio variacional

Ejemplo: El átomo de hidrógeno

Variación de la **eigenfunción** y de la **densidad electrónica radial**⁸ como función del parámetro α .⁹



⁸La densidad electrónica viene dada por $\rho = |\phi|^2$.

⁹La línea continua representa la solución exacta.

Principio variacional

Variación lineal y multiplicadores de Lagrange

Como se mencionó anteriormente, incluir más parámetros a la función de prueba complica enormemente la solución de las ecuaciones de minimización de $\tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_{N_p})$ ¹⁰

Para evitar ese problema, se considera que la minimización del valor esperado:

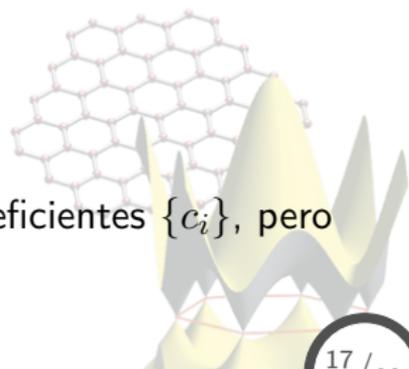
$$\frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle},$$

se realiza variando los **coeficientes** de unas funciones base **fijas**,

$$\phi(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_p} c_i \chi_i(\mathbf{x}),$$

por tanto, la variación tiene lugar **variando** los coeficientes $\{c_i\}$, pero manteniendo **fijas** las N_p funciones base $\{\chi_i\}$.

¹⁰Las derivadas parciales de \tilde{E} respecto a los parámetros.



Principio variacional

Variación lineal y multiplicadores de Lagrange

Por tanto, el set de ecuaciones a resolver se puede expresar como,

$$\frac{\partial}{\partial c_k^*} \frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle},$$

ó $\frac{\partial}{\partial c_k^*} \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle \quad \forall k = 1, 2, \dots, N_b$ donde: $\langle \phi | \phi \rangle = 1$.

Las expresiones anteriores se pueden combinar en una sola mediante la introducción de un parámetro λ :

$$K = \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle - \lambda [\langle \phi | \phi \rangle - 1] \quad \forall \lambda = \text{mult. de Lagrange,}$$

Con lo cual, ahora las ecuaciones a resolver se expresan de la siguiente manera:

$$\frac{\partial K}{\partial c_k^*} = \frac{\partial K}{\partial \lambda} = 0.$$

Principio variacional

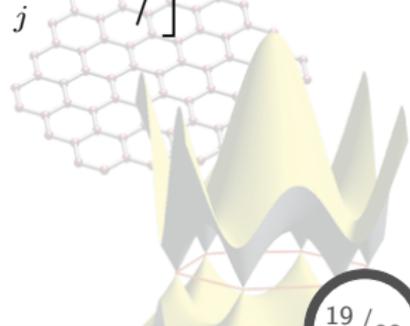
Variación lineal y multiplicadores de Lagrange

Analizando para el caso de una expansión en una base fija:

$$\frac{\partial K}{\partial c_k^*} \quad \forall \quad \phi = \sum_i c_i \chi_i,$$

se tiene entonces,

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial c_k^*} &= \frac{\partial}{\partial c_k^*} \left[\left\langle \sum_i c_i \chi_i \left| \hat{A} \right| \sum_j c_j \chi_j \right\rangle - \lambda \left(\left\langle \sum_i c_i \chi_i \left| \sum_j c_j \chi_j \right\rangle - 1 \right) \right], \\ &= \frac{\partial}{\partial c_k^*} \left[\left\langle \sum_i c_i \chi_i \left| \hat{A} \right| \sum_j c_j \chi_j \right\rangle - \lambda \left\langle \sum_i c_i \chi_i \left| \sum_j c_j \chi_j \right\rangle \right], \\ &= \frac{\partial}{\partial c_k^*} \sum_{ij} c_i^* c_j \left[\langle \chi_i | \hat{A} | \chi_j \rangle - \lambda \langle \chi_i | \chi_j \rangle \right], \\ &= \sum_j c_j \left[\langle \chi_k | \hat{A} | \chi_j \rangle - \lambda \langle \chi_k | \chi_j \rangle \right] = 0. \end{aligned}$$



Principio variacional

Variación lineal y multiplicadores de Lagrange

El resultado anterior,

$$\sum_j c_j \left[\langle \chi_k | \hat{A} | \chi_j \rangle - \lambda \langle \chi_k | \chi_j \rangle \right] = 0,$$

arroja inmediatamente la sig. ecuación de eigenvalores:

$$\sum_j c_j \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_j \rangle = \lambda \sum_j c_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle,$$

en donde se tienen tantas ecuaciones como funciones base cuente la expansión de ϕ , siendo que $k = 1, 2, \dots, N_p$.

Del set de ecs. anterior se puede definir la **ec. secular** del sistema:

$$\hat{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{c} = \lambda \hat{\mathbf{O}} \cdot \mathbf{c},$$
$$\forall A_{kj} = \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_j \rangle \quad \& \quad O_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle,$$

obteniendo como solución los coeficientes $\{c_j\}$ y λ , para cada elemento $k \in [1, N_p]$.

Principio variacional

Variación lineal y multiplicadores de Lagrange

De las N_b posibles soluciones aparece la pregunta: **que solución tomar??**

En principio, se debería de calcular la minimización del valor esperado respecto a cada coeficiente del set $\{c_j\}$,

$$\frac{\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \chi_i | \hat{A} | \chi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial c_k^*} \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \chi_i | \hat{A} | \chi_j \rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle} \quad \forall k \in [1, N_p].$$

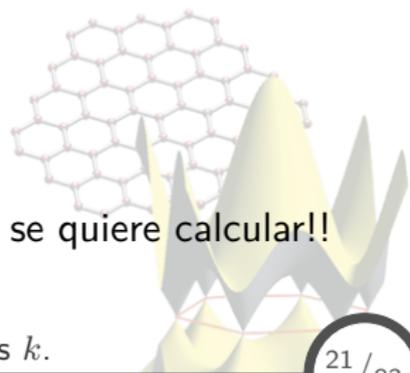
Sin embargo, analizando primero el significado del multiplicador λ ,

$$\sum_j c_j \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_j \rangle = \lambda \sum_j c_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle,$$

$$\sum_{kj} c_k^* c_j \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_j \rangle = \lambda \sum_{jk} c_k^* c_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle,^{11}$$

$$\frac{\sum_{kj} c_k^* c_j \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_j \rangle}{\sum_{jk} c_k^* c_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle} = \lambda, \quad \Rightarrow \quad \text{es la cantidad que se quiere calcular!!}$$

¹¹Multiplicando por c_k^* y sumando sobre todos los posibles k .



Principio variacional

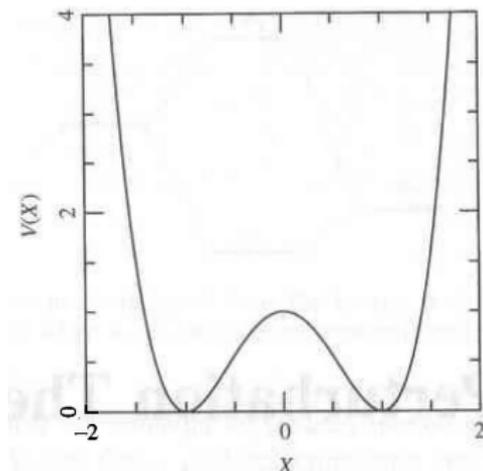
Ejemplo: Potencial "mexican hat"

Considerando un potencial dado por:

$$V(x) = (x^2 - 1)^2,$$

la correspondiente ecuación de Schrödinger unidimensional será:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x),$$



la cual no tiene solución analítica directa, por lo que es necesario buscar una solución aproximada al problema.

Para ello se **seleccionan** algunas funciones base $\{\chi_j\}$ para las cuales es posible calcular los elementos de matriz $\langle \chi_k | \hat{H} | \chi_l \rangle$ y $\langle \chi_k | \chi_l \rangle$:

$$\chi_1(x) = e^{-(x-1)^2}, \quad \chi_2(x) = e^{-(x+1)^2}.$$

Principio variacional

Ejemplo: Potencial "mexican hat"

Usando las func. $\{\chi_j\}$ es posible aproximar la función del **estado base**:

$$\psi(x) \approx \phi(x) = c_1\chi_1(x) + c_2\chi_2(x),$$

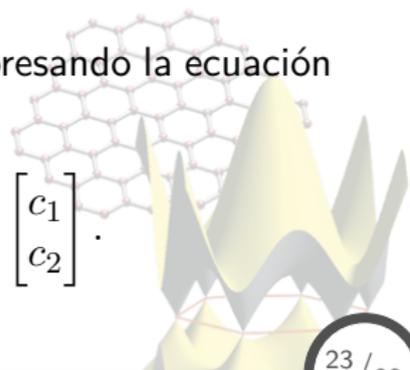
en donde los coeficientes $\{c_j\}$ son las cantidades a encontrar.

Aplicando el **método de variación lineal**, se tiene:

$$\tilde{E} = \lambda = \frac{\sum_{kj} c_k^* c_j H_{kj}}{\sum_{kj} c_k^* c_j S_{kj}} \Rightarrow \sum_{kj} c_k^* c_j H_{kj} = \tilde{E} \sum_{kj} c_k^* c_j S_{kj}$$

en donde $H_{kj} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle$ y $S_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$, y expresando la ecuación anterior de forma matricial:

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \tilde{E} \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}.$$



Principio variacional

Ejemplo: Potencial "*mexican hat*"

Calculando las integrales de cada elemento de matriz,

$$\begin{aligned}H_{kj} &= \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \chi_k^*(x) \hat{H} \chi_j(x), \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \chi_k^*(x) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + (x^2 - 1)^2 \right] \chi_j(x),^{12} \\ S_{kj} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \chi_k^*(x) \chi_j(x),\end{aligned}$$

se obtiene:

$$\begin{aligned}H_{11} = H_{22} &= \frac{27}{16} \left[\frac{\pi}{2} \right]^{1/2}, & H_{12} = H_{21} &= -\frac{13}{16e^2} \left[\frac{\pi}{2} \right]^{1/2}, \\ S_{11} = S_{22} &= \left[\frac{\pi}{2} \right]^{1/2}, & S_{12} = S_{21} &= \frac{1}{e^2} \left[\frac{\pi}{2} \right]^{1/2}.\end{aligned}$$

¹²Usando unidades atómicas: $\hbar = m = 1$.

Principio variacional

Ejemplo: Potencial "mexican hat"

Sustituyendo los valores de las integrales en la ec. matricial,

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \tilde{E} \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \\ \Rightarrow & \begin{bmatrix} 27e^2 & -13 \\ -13 & 27e^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 16\tilde{E} \begin{bmatrix} e^2 & 1 \\ 1 & e^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\therefore \begin{bmatrix} 27e^2 - 16e^2\tilde{E} & -13 - 16\tilde{E} \\ -13 - 16\tilde{E} & 27e^2 - 16e^2\tilde{E} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = 0,$$

para que la ecuación anterior tenga solución, su determinante debe ser igual a cero, por tanto:

$$\tilde{E}_1 = \frac{27e^2 + 13}{16(e^2 - 1)} = 2.08 \quad \& \quad \tilde{E}_2 = \frac{27e^2 - 13}{16(e^2 + 1)} = 1.40,$$

siendo que $\tilde{E}_2 < \tilde{E}_1 \Rightarrow \tilde{E}_2$ representa el **estado base** del sistema.

Principio variacional

Ejemplo: Potencial "*mexican hat*"

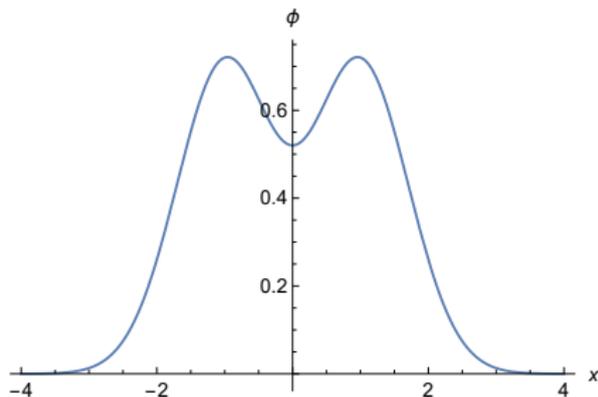
Calculando los coeficientes $\{c_j\}$ para el estado base \tilde{E}_2 ,

$$\begin{bmatrix} 27e^2 - 16e^2\tilde{E}_2 & -13 - 16\tilde{E}_2 \\ -13 - 16\tilde{E}_2 & 27e^2 - 16e^2\tilde{E}_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1^{\tilde{E}_2} \\ c_2^{\tilde{E}_2} \end{bmatrix} = 0,$$
$$\Rightarrow c_1^{\tilde{E}_2} - c_2^{\tilde{E}_2} = 0.$$

Normalizando los coeficientes, se obtiene la función **aproximada** del estado base:

$$\phi(x) = \tilde{c}_1^{\tilde{E}_2} \chi_1(x) + \tilde{c}_2^{\tilde{E}_2} \chi_2(x),$$

donde $\tilde{c}_1^{\tilde{E}_2} = \tilde{c}_2^{\tilde{E}_2} = 1/\sqrt{2}$.



Contenido: Tema 01

1. Fundamentos

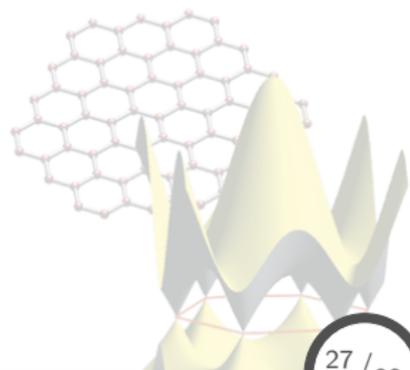
1.1 Principio variacional

1.2 Teoría perturbativa

1.3 Ecuación de Schrödinger

1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer

1.5 Sistema de unidades atómicas



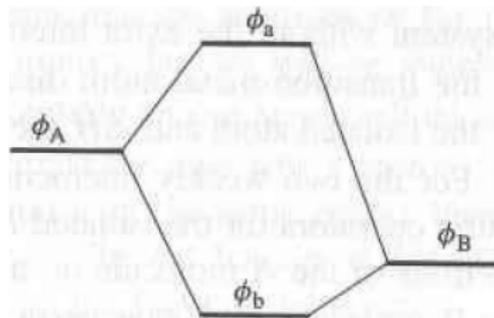
Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

Considerando un sistema compuesto de dos moléculas:



las cuales tienen funciones de onda ϕ_A y ϕ_B diferentes y que comienzan a interactuar entre ellas **débilmente**.



Los efectos en el sistema por tal interacción son:

- **Bonding orbital:** ϕ_b difiere **muy poco** de ϕ_B , además de que su energía es **ligeramente menor** que la correspondiente a ϕ_B .
- **Antibonding orbital:** ϕ_a tendrá una energía **ligeramente mayor** que ϕ_A y su función será muy **similar** a ϕ_A .

Para tales casos, se procede como sigue para obtener una solución:

- Resolver el sistema original **sin interacciones:** ϕ_A y ϕ_B .
- Incluir los efectos de la **interacción** como algo que cambia a los orbitales muy poco \Rightarrow ésta es incluida de manera **perturbativa**.

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

De manera general, se puede expresar al Hamiltoniano del sistema como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \Delta\hat{H},$$

con: $\hat{H}_0 =$ sist. sin interacción,

$\Delta\hat{H} =$ inter. adicional,

asumiendo que $\Delta\hat{H} \ll \hat{H}_0$, en el sentido de:

$$\langle \phi | \Delta\hat{H} | \phi \rangle \ll \langle \phi | \hat{H}_0 | \phi \rangle,$$

en donde ϕ es el orbital que nos interesa conocer cómo es afectado por la perturbación.

Expresando lo anterior de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1,$$

donde $\lambda\hat{H}_1 = \Delta\hat{H}$ y $|\lambda| \ll 1$.

Se asume que la solución para el caso **sin perturbación** es conocida,

$$\hat{H}_0\psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\psi_i^{(0)},$$

en donde el superíndice "(0)" indica que se trata del caso no-perturbado ($\lambda = 0$).

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

Se asume, adicionalmente, que las eigenfunciones forman un set **completo** y **ortonormal**,

$$\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij}.$$

Debido a que estamos interesados **solamente** en el orbital $\psi_k^{(0)}$ y cómo éste y su energía $E_k^{(0)}$ son afectados por la **perturbación**, entonces, basta centrarse en la función que satisface la siguiente ec. de eigenvalores,

$$\hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)},$$

donde para el caso **no-degenerado**:

$$E_i^{(0)} \neq E_k^{(0)} \quad \forall \quad i \neq k.$$

Obteniendo la sol. de la ec. incluyendo la perturbación,

$$\hat{H} \psi_k = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \psi_k = E_k \psi_k,$$

es necesario expandir ψ_k en función del **set completo** $\{\psi_l^{(0)}\}$,

$$\psi_k = \sum_i c_i \psi_i^{(0)},$$

en donde los coeficientes $\{c_l\}$ son **desconocidos**.

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

El objetivo es poder expresar las **cantidades desconocidas** (E_k y $\{c_l\}$) como series en λ :¹³

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots$$
$$c_i = c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots$$

siendo que para $\lambda = 0$ el sistema debe reproducir al caso **no-perturbado**, por lo cual se debe cumplir:

$$E_k = E_k^{(0)} \quad \& \quad \psi_k = \psi_k^{(0)},$$

por tanto, de la expansión de ψ_k se tiene,

$$\psi_k = \sum_i c_i \psi_i^{(0)} = \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)},$$

$$\text{si } \lambda = 0 \Rightarrow \psi_k = \psi_k^{(0)} = \sum_i c_i^{(0)} \psi_i^{(0)} \Rightarrow c_i^{(0)} = \delta_{ik}.$$

¹³Donde $|\lambda| \ll 1$.

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

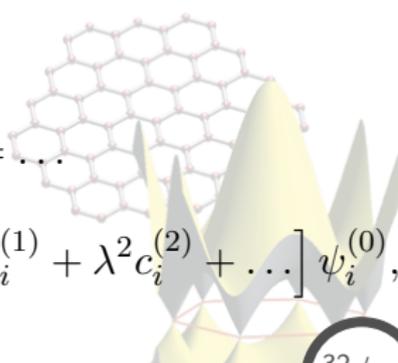
Sustituyendo las expresiones en series de λ para E_k y ψ_k en la ecuación de eigenvalores,

$$\hat{H} = (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)\psi_k = E_k\psi_k,$$
$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1) \sum_i c_i \psi_i^{(0)} = \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \sum_i c_i \psi_i^{(0)},$$

pero se sabe que:

$$c_i = c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots$$

entonces, sustituyendo se tiene:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1) \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)} = \dots$$
$$\dots = \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)},$$


Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

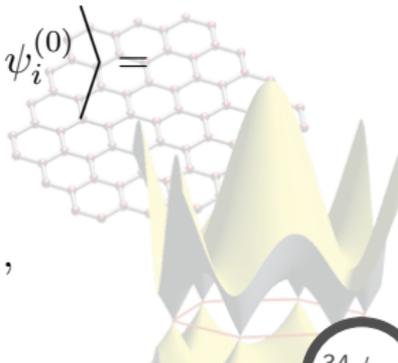
Debido a que \hat{H}_0 y \hat{H}_1 son **operadores lineales** entonces, el lado izq. de la ecuación anterior se puede expresar como,

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1) \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)} = \dots \\ & \dots = \hat{H}_0 \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)} + \dots \\ & \dots + \lambda \hat{H}_1 \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)}, \\ & = \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \hat{H}_0 \psi_i^{(0)} + \dots \\ & \dots + \lambda \hat{H}_1 \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)}, \\ & = \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} + \dots \\ & \dots + \lambda \hat{H}_1 \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)}. \end{aligned}$$

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

Por tanto, en la ecuación general se puede sustituir lo anteriormente obtenido y aplicar el estado $\langle \psi_l^{(0)} |$:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)} = \\ \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)}, \\ \Rightarrow \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] E_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \dots \\ \dots + \lambda \left\langle \psi_l^{(0)} \left| \hat{H}_1 \right| \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)} \right\rangle = \\ \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \times \dots \\ \dots \times \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \langle \psi_l^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle, \end{aligned}$$


Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

aplicando las condiciones de **ortonormalidad** $\langle \psi_l^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle$ a la ecuación anterior,

$$\begin{aligned} & \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] E_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \dots \\ & \dots + \lambda \left\langle \psi_l^{(0)} \left| \hat{H}_1 \left| \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \psi_i^{(0)} \right. \right\rangle = \\ & \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \langle \psi_l^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle \\ & \Rightarrow \left[c_l^{(0)} + \lambda c_l^{(1)} + \lambda^2 c_l^{(2)} + \dots \right] E_l^{(0)} + \dots \\ & \dots + \lambda \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = \\ & \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \left[c_l^{(0)} + \lambda c_l^{(1)} + \lambda^2 c_l^{(2)} + \dots \right], \end{aligned}$$

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado

De la ecuación anterior,

$$\begin{aligned} & \left[c_l^{(0)} + \lambda c_l^{(1)} + \lambda^2 c_l^{(2)} + \dots \right] E_l^{(0)} + \dots \\ & \dots + \lambda \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = \\ & \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \left[c_l^{(0)} + \lambda c_l^{(1)} + \lambda^2 c_l^{(2)} + \dots \right], \end{aligned}$$

se observa que ambos lados corresponden a una **expansión de Taylor en λ** \therefore sólo se podrá cumplir la identidad si los **coeficientes** de cada potencia son **idénticos**, por tanto lo anterior se puede expresar como:

$$a^{(n)} \lambda^n = b^{(n)} \lambda^n \quad \rightarrow \quad a^{(n)} = b^{(n)},$$

en donde $a^{(n)}$ y $b^{(n)}$ dependerán de las cantidades de la ecuación anterior.

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado: expansión a primer orden

Para el caso con potencias $n = 0$ ¹⁴ se tiene:

$$c_l^{(0)} E_l^{(0)} = c_l^{(0)} E_k^{(0)} \Rightarrow E_l^{(0)} = E_k^{(0)}.$$

Ahora, para $n = 1$ ¹⁵

$$c_l^{(1)} E_l^{(0)} + \sum_i c_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = c_l^{(1)} E_k^{(0)} + c_l^{(0)} E_k^{(1)}.$$

Debido a que el sistema es un **caso no-degenerado**, entonces considerando primero cuando $l = k$:

$$\begin{aligned} \therefore c_k^{(1)} E_k^{(0)} + \sum_i c_i^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle &= c_k^{(1)} E_k^{(0)} + c_k^{(0)} E_k^{(1)}, \\ \Rightarrow \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle &= E_k^{(1)} \quad \forall c_i^{(0)} = \delta_{ik}. \end{aligned}$$

¹⁴Elementos independientes de λ .

¹⁵Elementos lineales en λ .

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado: expansión a primer orden

De la condición anterior se obtiene la **expansión de la energía a primer orden** en la perturbación,

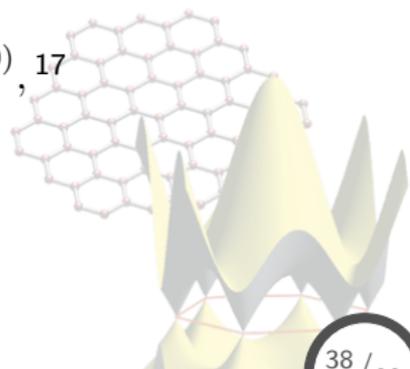
$$\begin{aligned} E_k &\approx E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)}, \\ &\approx E_k^{(0)} + \lambda \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle, \\ &\approx E_k^{(0)} + \langle \psi_k^{(0)} | \Delta \hat{H} | \psi_k^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad ^{16}$$

Analizando ahora el caso cuando $l \neq k$,

$$\begin{aligned} c_l^{(1)} E_l^{(0)} + \sum_i c_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle &= c_l^{(1)} E_k^{(0)} + c_l^{(0)} E_k^{(1)}, \\ \therefore c_l^{(1)} E_l^{(0)} + \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle &= c_l^{(1)} E_k^{(0)}, \quad ^{17} \\ \Rightarrow \frac{\langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} &= c_l^{(1)}. \end{aligned}$$

¹⁶ $\lambda \hat{H}_1 = \Delta \hat{H}$.

¹⁷ Recordando que $c_i^{(0)} = \delta_{ik}$.



Teoría perturbativa

El caso no-degenerado: expansión a primer orden

En la expresión anterior aun falta por determinar la forma de $c_k^{(1)}$ para poder obtener la expresión completa de la expansión de la eigenfunción ψ_k , para ello se aplica la **ortogonalidad** hasta **primer orden**,

$$\begin{aligned}\langle \psi_k | \psi_k \rangle &\approx \left\langle \sum_i (c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)}) \psi_i^{(0)} \left| \sum_j (c_j^{(0)} + \lambda c_j^{(1)}) \psi_j^{(0)} \right. \right\rangle, \\ &\approx \sum_{ij} (c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)})^* (c_j^{(0)} + \lambda c_j^{(1)}) \langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle, \\ &\approx \sum_i (c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)})^* (c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)}) \quad \forall \quad \langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij}, \\ &\approx (1 + \lambda c_k^{(1)})^* (1 + \lambda c_k^{(1)}) + \sum_{i \neq k} \lambda^2 |c_i^{(1)}|^2, \\ &\approx (1 + \lambda c_k^{(1)})^* (1 + \lambda c_k^{(1)}),\end{aligned}$$

para que se cumpla $\langle \psi_k | \psi_k \rangle = 1$ se debe tener por tanto que $c_k^{(1)} = 0$

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado: expansión a primer orden

Con el resultado anterior ya se tiene una expresión completa a primer orden de la eigenfunción,

$$\begin{aligned}\psi_k &= \sum_i c_i \psi_i^{(0)} \approx \sum_i \left(c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} \right) \psi_i^{(0)}, \\ &\approx \left(c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} + \sum_{i \neq k} \left(c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} \right) \psi_i^{(0)}, \\ &\approx \psi_k^{(0)} + \sum_{i \neq k} \lambda c_i^{(1)} \psi_i^{(0)},^{18} \\ &\approx \psi_k^{(0)} + \sum_{i \neq k} \lambda \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)}, \\ \Rightarrow \psi_k &\approx \psi_k^{(0)} + \sum_{i \neq k} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \Delta \hat{H} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)} \quad \forall \quad \lambda \hat{H}_1 = \Delta \hat{H}.\end{aligned}$$

¹⁸Donde: $c_i^{(0)} = \delta_{ik}$ y $c_k^{(1)} = 0$.

Teoría perturbativa

El caso no-degenerado: expansión a segundo orden

Para el caso cuando la expansión es a **segundo orden** ($n = 2$) se tiene para la energía y la eigenfunción:

$$\text{Energía: } E_k^{(2)} = \sum_{i \neq k} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}},$$

$$\text{Eigenfunción: } \psi_k = \sum_i c_i \psi_i^{(0)} \approx \sum_i \left(c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} \right) \psi_i^{(0)},$$

$$\text{donde: } c_l^{(2)} = \sum_{i \neq k} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)}) (E_k^{(0)} - E_l^{(0)})} - \dots$$

$$\dots - \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle}{(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})^2},$$

$$\text{y } c_k^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})^2}.$$

Teoría perturbativa

Ejemplo: Perturbación a primer orden

Considerando una partícula en movimiento de masa m en un potencial unidimensional,

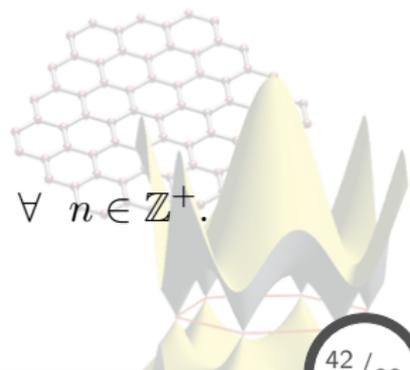
$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a, \\ \infty & \text{everywhere else,} \end{cases}$$

donde la ecuación de Schrödinger estará dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_n(x) = \hat{H} \psi_n(x) = \epsilon_n \psi_n(x),$$

cuya solución **no-perturbada** es:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{Sen} \left(\frac{n\pi}{a} x \right); \quad \epsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad \forall n \in \mathbb{Z}^+.$$



Teoría perturbativa

Ejemplo: Perturbación a primer orden

Ahora, a la parte del potencial se le añade una pequeña **perturbación** $\Delta V(x)$, por tanto, analizando **a primer orden** el cambio de la **energía** del l -ésimo orbital:

$$\epsilon_l^{(1)} = \langle \psi_l | \Delta V | \psi_l \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a dx \Delta V(x) \text{Sen}^2 \left(\frac{l\pi}{a} x \right),$$

mientras que para la l -ésima **eigenfunción**,

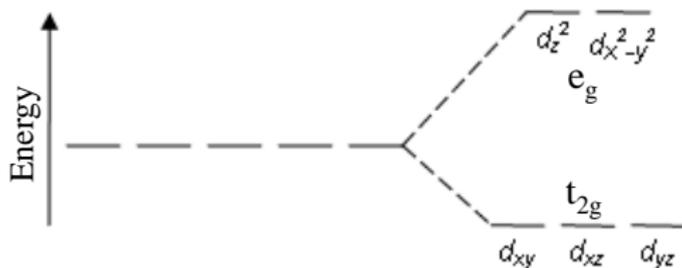
$$\psi_l^{(1)}(x) = \sum_{i \neq l} \frac{\langle \psi_i | \Delta V | \psi_l \rangle}{\epsilon_l - \epsilon_i} \psi_i(x) = \frac{2ma}{\hbar^2 \pi^2} \sum_{i \neq l} \frac{\langle \psi_i | \Delta V | \psi_l \rangle}{l^2 - i^2} \psi_i(x).$$

Las expresiones anteriores pueden ser evaluadas teniendo en cuenta lo siguiente:

- Se debe conocer explícitamente $\Delta V(x)$,
- Las sumatorias en $\psi_l^{(1)}(x)$ se deben **truncar** a cierto número de términos.

Teoría perturbativa

El caso degenerado



Un ejemplo de degeneración es el caso de metales de transición, ya que éstos poseen 5 orbitales $3d$ ¹⁹:

- Los cuales son **energéticamente degenerados** cuando el átomo está aislado.
- Se rompe **parcialmente** la degeneración al ubicar el átomo en un cristal de simetría cúbica.

Por tanto, la **degeneración** puede ser levantada creando un *splitting* muy leve en los niveles energéticos, debido a una **perturbación**.

¹⁹Obviando el espín.

Teoría perturbativa

El caso degenerado

Analizando los resultados para el caso **no-degenerado**,

$$E_k = E_k^{(0)} + \langle \psi_k^{(0)} | \Delta \hat{H} | \psi_k^{(0)} \rangle + \sum_{i \neq k} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | \Delta \hat{H} | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}}, \quad 20$$
$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \sum_{i \neq k} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | \Delta \hat{H} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)},$$

se observa que no serían aplicables a orbitales de interés que sean **degenerados**, esto es debido a que para una pequeña perturbación se generarían **cambios muy grandes** en E_k y ψ_k , lo cual violaría los principios de la teoría perturbativa.

La solución es formar **combinaciones lineales** con los **orbitales degenerados**, de tal manera que los cambios inducidos por la perturbación sean **pequeños** para los nuevos orbitales.

²⁰Hasta segundo orden en la perturbación para la energía.

Teoría perturbativa

El caso degenerado

Considerando dos configuraciones **distintas** para un mismo sistema,

- Tres estados ortonormales **degenerados**: p_x, p_y, p_z ,
- Se aplica una **perturbación**: $\Delta\hat{H} = (\text{cte}) z^2$,
- \Rightarrow la perturbación **destruirá** la degeneración, teniendo un efecto **pequeño** en p_z y **nulo** en p_x y p_y .

\therefore en esta descripción, **si** es posible utilizar la teoría perturbativa con ligeras modificaciones !!

- Tres estados ortonormales **degenerados**: $p_1 = (1, 1, 1)$,
 $p_2 = (-1, 1, 0)$, $p_3 = (-1, -1, 2)$,
- Se aplica una **perturbación**: $\Delta\hat{H} = (\text{cte}) z^2$,
- \Rightarrow la perturbación **afectará levemente** las energías de los tres estados, lo cual tendrá un cambio **muy grande** en los orbitales !!

\therefore en esta descripción de los orbitales **no** es posible utilizar la teoría perturbativa como tal.

Teoría perturbativa

El caso degenerado

Por tanto, el objetivo es encontrar la **combinación lineal adecuada** que nos arroje el comportamiento esperado por la perturbación para tales orbitales **degenerados**.

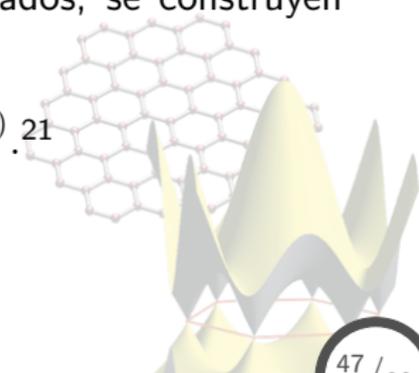
Para ello, se asume la existencia de un sub-set de **orbitales degenerados** en el sistema, que satisfacen la ecuación de Schrödinger en el caso **no-perturbado**,

$$\hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)},$$

ahora, específicamente para los orbitales degenerados, se construyen nuevas **combinaciones lineales**,

$$\tilde{\psi}_k^{(0)} = \sum_j' a_j \psi_j^{(0)} \quad \forall \quad E_j^{(0)} = E_k^{(0)}.^{21}$$

²¹La \sum' indica que es sólo para orbitales degenerados.



Teoría perturbativa

El caso degenerado

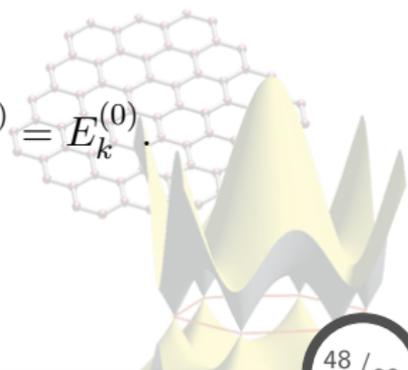
La construcción anterior debe cumplir que para una perturbación **nula** ($\lambda = 0$) se debe recuperar las eigenfunciones no-perturbadas,

$$\psi_k = \sum_j \left(c_j^{(0)} + \lambda c_j^{(1)} + \lambda^2 c_j^{(2)} + \dots \right) \psi_j^{(0)},$$

$$\Rightarrow \psi_k = \sum_j c_j^{(0)} \psi_j^{(0)} \quad \forall \lambda = 0,$$

pero se propone: $\tilde{\psi}_k^{(0)} = \sum_j' a_j \psi_j^{(0)}$,

$$\Rightarrow a_j = c_j^{(0)} \quad \forall j \text{ tal que } E_j^{(0)} = E_k^{(0)}.$$



Teoría perturbativa

El caso degenerado

Ahora, por otro lado, la ecuación general de eigenvalores se mantiene para casos **degenerados**,

$$\begin{aligned} & \left[c_l^{(0)} + \lambda c_l^{(1)} + \lambda^2 c_l^{(2)} + \dots \right] E_l^{(0)} + \dots \\ & \dots + \lambda \sum_i \left[c_i^{(0)} + \lambda c_i^{(1)} + \lambda^2 c_i^{(2)} + \dots \right] \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = \\ & \left[E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \right] \left[c_l^{(0)} + \lambda c_l^{(1)} + \lambda^2 c_l^{(2)} + \dots \right], \end{aligned}$$

por tanto, analizando para $n = 1$,

$$c_l^{(1)} E_l^{(0)} + \sum_i c_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = c_l^{(1)} E_k^{(0)} + c_l^{(0)} E_k^{(1)},$$

donde la diferencia respecto al caso **no-degenerado**, radica en que $c_i^{(0)} \neq 0$ para el sub-set **degenerado**:

$$c_l^{(1)} E_l^{(0)} + \sum_i' c_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = c_l^{(1)} E_k^{(0)} + c_l^{(0)} E_k^{(1)} \quad 22$$

$${}^{22} \sum \rightarrow \sum'$$

Teoría perturbativa

El caso degenerado

En la ecuación anterior,

$$c_l^{(1)} E_l^{(0)} + \sum_i' c_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = c_l^{(1)} E_k^{(0)} + c_l^{(0)} E_k^{(1)},$$

donde se designa a $\psi_l^{(0)}$ como un orbital del sub-set de eigenfunciones **degeneradas**,

$$\therefore E_l^{(0)} = E_k^{(0)} \Rightarrow \sum_i' c_i^{(0)} \langle \psi_l^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_i^{(0)} \rangle = c_l^{(0)} E_k^{(1)},$$

expresando la ec. anterior en formato matricial,

$$\mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{c}^{(0)} = E_k^{(1)} \mathbf{c}^{(0)},$$

en donde el tamaño de la matriz \mathbf{H}_1 será igual al **número de funciones degeneradas**, mientras que $E_k^{(1)}$ definirá la corrección a **primer orden** en la energía:

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \dots$$

Teoría perturbativa

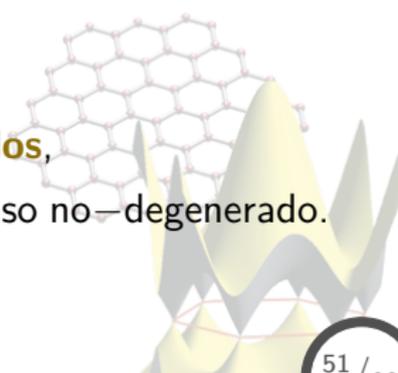
El caso degenerado

Los coeficientes $c^{(0)}$ correspondientes definirán la **combinación lineal** de las eigenfunciones originales, de tal manera que la perturbación inducirá **cambios muy pequeños** en la eigenfunción $\tilde{\psi}_k^{(0)}$,

$$\Rightarrow \tilde{\psi}_k^{(0)} = \sum_i' c_i^{(0)} \psi_i^{(0)}.$$

Para el cálculo de las **correcciones a los orbitales**, a cualquier orden, basta con utilizar:

- $\tilde{\psi}_k^{(0)}$ para el sub-set de orbitales **degenerados**,
 - $\psi_i^{(0)}$ para el sub-set de orbitales **no-degenerados**,
- y con ello proceder en la misma manera que en el caso no-degenerado.



Teoría perturbativa

Ejemplo: Análisis de un caso degenerado

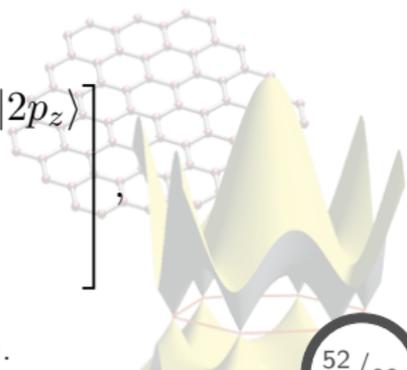
Considerando un átomo de H bajo las siguientes condiciones:

- Esta en presencia de un campo electrostático externo aplicado a lo largo del eje z : $\Rightarrow \Delta\hat{H} = (\text{cte}) z$.
- Los orbitales de interés son del nivel $n = 2$: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, y $2p_z$.²³ por tanto, la expresión matricial \mathbf{H}_1 queda expresada como,

$$\mathbf{H}_1 = \begin{bmatrix} \langle 2s | \Delta\hat{H} | 2s \rangle & \langle 2s | \Delta\hat{H} | 2p_x \rangle & \langle 2s | \Delta\hat{H} | 2p_y \rangle & \langle 2s | \Delta\hat{H} | 2p_z \rangle \\ \langle 2p_x | \Delta\hat{H} | 2s \rangle & \langle 2p_x | \Delta\hat{H} | 2p_x \rangle & \langle 2p_x | \Delta\hat{H} | 2p_y \rangle & \langle 2p_x | \Delta\hat{H} | 2p_z \rangle \\ \langle 2p_y | \Delta\hat{H} | 2s \rangle & \langle 2p_y | \Delta\hat{H} | 2p_x \rangle & \langle 2p_y | \Delta\hat{H} | 2p_y \rangle & \langle 2p_y | \Delta\hat{H} | 2p_z \rangle \\ \langle 2p_z | \Delta\hat{H} | 2s \rangle & \langle 2p_z | \Delta\hat{H} | 2p_x \rangle & \langle 2p_z | \Delta\hat{H} | 2p_y \rangle & \langle 2p_z | \Delta\hat{H} | 2p_z \rangle \end{bmatrix},$$

la cual se reduce a lo siguiente,

$$\mathbf{H}_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \langle 2s | \Delta\hat{H} | 2p_z \rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 2p_z | \Delta\hat{H} | 2s \rangle & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$



²³Los cuales son todos degenerados: $E = -m\alpha^2 / (2\hbar^2 n^2)$.

Teoría perturbativa

Ejemplo: Análisis de un caso degenerado

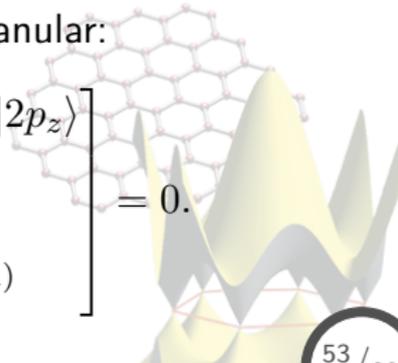
Resolviendo la ecuación de eigenvalores para \mathbf{H}_1 ,

$$\mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{c}^{(0)} = E_k^{(1)} \mathbf{c}^{(0)} \Rightarrow (\mathbf{H}_1 - E_k^{(1)} \mathbb{1}) \cdot \mathbf{c}^{(0)} = 0,$$

sustituyendo \mathbf{H}_1 , se tiene:

$$\begin{bmatrix} -E_k^{(1)} & 0 & 0 & \langle 2s | \Delta \hat{H} | 2p_z \rangle \\ 0 & -E_k^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_k^{(1)} & 0 \\ \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle & 0 & 0 & -E_k^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ c_3^{(0)} \\ c_4^{(0)} \end{bmatrix} = 0,$$

para que tenga solución el **determinante** se debe anular:

$$\begin{bmatrix} -E_k^{(1)} & 0 & 0 & \langle 2s | \Delta \hat{H} | 2p_z \rangle \\ 0 & -E_k^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_k^{(1)} & 0 \\ \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle & 0 & 0 & -E_k^{(1)} \end{bmatrix} = 0.$$


Teoría perturbativa

Ejemplo: Análisis de un caso degenerado

Resolviendo el determinante anterior,

$$\begin{bmatrix} -E_k^{(1)} & 0 & 0 & \langle 2s | \Delta \hat{H} | 2p_z \rangle \\ 0 & -E_k^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_k^{(1)} & 0 \\ \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle & 0 & 0 & -E_k^{(1)} \end{bmatrix} = 0,$$

se obtiene la siguiente ecuación,

$$(E_k^{(1)})^2 \left[(E_k^{(1)})^2 - \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle^2 \right] = 0,^{24}$$

dando como resultado las raíces para los valores de energía $E_k^{(1)}$,

$$(E_k^{(1)})_1 = -(E_k^{(1)})_2 = \left| \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle \right|, \quad (E_k^{(1)})_3 = (E_k^{(1)})_4 = 0.$$

²⁴ $\langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle = \langle 2s | \Delta \hat{H} | 2p_z \rangle^\dagger$ debido a que $\Delta \hat{H}$ es hermítico.

Teoría perturbativa

Ejemplo: Análisis de un caso degenerado

Hallando ahora los eigenvectores de coeficientes:

$$(E_k^{(1)})_1 = \left| \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle \right|$$

$$\begin{bmatrix} -(E_k^{(1)})_1 & 0 & 0 & \langle 2s | \Delta \hat{H} | 2p_z \rangle \\ 0 & -(E_k^{(1)})_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -(E_k^{(1)})_1 & 0 \\ \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle & 0 & 0 & -(E_k^{(1)})_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ c_3^{(0)} \\ c_4^{(0)} \end{bmatrix} = 0,$$

$$\therefore c_1^{(0)} - c_4^{(0)} = 0, \quad c_2^{(0)} = c_3^{(0)} = 0 \Rightarrow c_1^{(0)} = c_4^{(0)} = 1/\sqrt{2},^{25}$$

obteniendo finalmente para $(E_k^{(1)})_1$,

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_1^{(0)} &= \sum_i c_i^{(0)} \psi_i^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} |2s\rangle + (0) |2p_x\rangle + (0) |2p_y\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_z\rangle, \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |2s + 2p_z\rangle. \end{aligned}$$

²⁵Normalizando el eigenvector formado por los coeficientes.

Teoría perturbativa

Ejemplo: Análisis de un caso degenerado

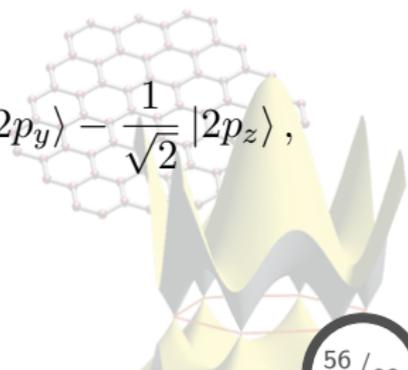
$$(E_k^{(1)})_2 = - \left| \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle \right|$$

$$\begin{bmatrix} -(E_k^{(1)})_2 & 0 & 0 & \langle 2s | \Delta \hat{H} | 2p_z \rangle \\ 0 & -(E_k^{(1)})_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -(E_k^{(1)})_2 & 0 \\ \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle & 0 & 0 & -(E_k^{(1)})_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ c_3^{(0)} \\ c_4^{(0)} \end{bmatrix} = 0,$$

$$\therefore c_1^{(0)} + c_4^{(0)} = 0, \quad c_2^{(0)} = c_3^{(0)} = 0 \quad \Rightarrow \quad c_1^{(0)} = -c_4^{(0)} = 1/\sqrt{2},$$

obteniendo, por tanto, para $(E_k^{(1)})_2$,

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_2^{(0)} &= \sum_i c_i^{(0)} \psi_i^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} |2s\rangle + (0) |2p_x\rangle + (0) |2p_y\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_z\rangle, \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |2s - 2p_z\rangle. \end{aligned}$$



Teoría perturbativa

Ejemplo: Análisis de un caso degenerado

$$(E_k^{(1)})_3 = 0$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \langle 2s | \Delta \hat{H} | 2p_z \rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 2p_z | \Delta \hat{H} | 2s \rangle & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ c_3^{(0)} \\ c_4^{(0)} \end{bmatrix} = 0,$$

$$\therefore c_1^{(0)} = c_4^{(0)} = 0, \quad c_2^{(0)} = 1, \quad \& \quad c_3^{(0)} = 0,^{26}$$

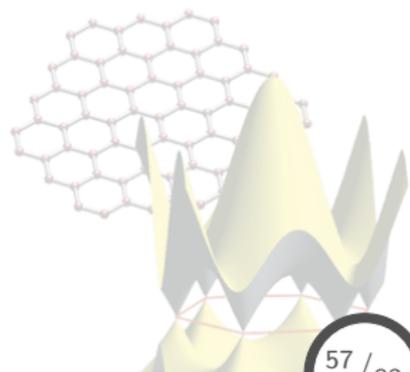
obteniendo para $(E_k^{(1)})_3$,

$$\tilde{\psi}_3^{(0)} = c_2^{(0)} \psi_2^{(0)} = |2p_x\rangle.$$

De manera análoga para $(E_k^{(1)})_4 = 0$,

$$\tilde{\psi}_4^{(0)} = c_3^{(0)} \psi_3^{(0)} = |2p_y\rangle.$$

²⁶Por conveniencia se escoge $c_3^{(0)}$.



Teoría perturbativa

Teoría perturbativa dependiente del tiempo

La ecuación de Schrödinger **dependiente del tiempo** es,

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t),$$

en donde se considera que \hat{H} :

- Contiene una parte **dominante independiente del tiempo**,
- Así como una **pequeña perturbación** que es **dependiente del tiempo**,

$$\Rightarrow \hat{H} = \hat{H}_0 + \Delta\hat{H}(t).$$

Considerando que se conoce la solución de la parte independiente del tiempo **no-perturbada**,

$$\hat{H}_0\tilde{\psi}_k^{(0)}(\mathbf{x}) = E_k^{(0)}\tilde{\psi}_k^{(0)}(\mathbf{x}),$$

donde $\tilde{\psi}_k^{(0)}(\mathbf{x})$ forma un set completo ortonormal, y es parte de la sol. general para la ecuación dependiente del tiempo (sin perturbación),

$$\psi_k^{(0)}(\mathbf{x}, t) = \tilde{\psi}_k^{(0)}(\mathbf{x})\exp\left(-iE_k^{(0)}t/\hbar\right).$$

Teoría perturbativa

Teoría perturbativa dependiente del tiempo

Ahora, con la inclusión de la perturbación **dependiente del tiempo**, se propone la función de onda dependiente del tiempo como,

$$\psi_k(\mathbf{x}, t) = \sum_i c_i(t) \psi_i^{(0)}(\mathbf{x}, t),$$

sustituyendo la expresión anterior en la ec. de Schrödinger dependiente del tiempo,

$$\left[\hat{H}_0 + \Delta \hat{H}(t) \right] \sum_i c_i(t) \psi_i^{(0)}(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i c_i(t) \psi_i^{(0)}(\mathbf{x}, t),$$

y usando que \hat{H}_0 es independiente del tiempo, así como sustituyendo la expresión de $\psi_k^{(0)}(\mathbf{x}, t)$ se tiene:

$$\Delta \hat{H}(t) \sum_i c_i(t) \psi_i^{(0)}(\mathbf{x}, t) = i\hbar \sum_i \frac{\partial c_i(t)}{\partial t} \psi_i^{(0)}(\mathbf{x}, t).$$

Teoría perturbativa

Teoría perturbativa dependiente del tiempo

Mult. la expresión anterior por $\langle \psi_j^{(0)}(\mathbf{x}, t) |$ ²⁷ se tiene,

$$\sum_i \langle \psi_j^{(0)}(\mathbf{x}, t) | \Delta \hat{H} | \psi_i^{(0)}(\mathbf{x}, t) \rangle c_i(t) = i\hbar \sum_i \frac{\partial c_i(t)}{\partial t} \langle \psi_j^{(0)}(\mathbf{x}, t) | \psi_i^{(0)}(\mathbf{x}, t) \rangle.$$

lo cual, utilizando las propiedades de ortonormalidad de $\psi_j^{(0)}(\mathbf{x}, t)$, arroja lo siguiente, con $\omega_{ji} = (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) / \hbar$:

$$\sum_i \langle \tilde{\psi}_j^{(0)}(\mathbf{x}) | \Delta \hat{H} | \tilde{\psi}_i^{(0)}(\mathbf{x}) \rangle \exp(i\omega_{ji}t) c_i(t) = i\hbar \frac{\partial c_j(t)}{\partial t}.$$

Ahora, considerando que $\Delta \hat{H}(t) = \lambda \hat{H}_1 \quad \forall \quad \lambda \ll 1$, se puede expandir $c_i(t)$ como,

$$c_i(t) = c_i^{(0)}(t) + \lambda c_i^{(1)}(t) + \lambda^2 c_i^{(2)}(t) + \dots$$

²⁷ $\forall j$ arbitraria y donde las integrales sólo consideran variables espaciales.

Teoría perturbativa

Teoría perturbativa dependiente del tiempo

Sustituyendo las consideraciones anteriores en la ec. general para $c_j(t)$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \tilde{\psi}_j^{(0)}(\mathbf{x}) | \Delta \hat{H} | \tilde{\psi}_i^{(0)}(\mathbf{x}) \rangle \exp(i\omega_{ji}t) c_i(t) &= i\hbar \frac{\partial c_j(t)}{\partial t}, \\ \Rightarrow \sum_i \langle \tilde{\psi}_j^{(0)}(\mathbf{x}) | \lambda \hat{H}_1(t) | \tilde{\psi}_i^{(0)}(\mathbf{x}) \rangle \exp(i\omega_{ji}t) \times \dots \\ \dots \times [c_i^{(0)}(t) + \lambda c_i^{(1)}(t) + \lambda^2 c_i^{(2)}(t) + \dots] &= \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_j^{(0)}(t) + \lambda c_j^{(1)}(t) + \lambda^2 c_j^{(2)}(t) + \dots], \end{aligned}$$

se observa, como antes, que se trata de dos **series de Taylor** en λ , entonces, para que tenga solución se debe cumplir:

$$a^{(n)} \lambda^n = b^{(n)} \lambda^n \quad \therefore \quad a^{(n)} = b^{(n)}.$$

Teoría perturbativa

Teoría perturbativa dependiente del tiempo

Analizando para el caso no-perturbado, $n = 0$:

$$0 = i\hbar \frac{\partial c_j^{(0)}}{\partial t} \Rightarrow c_j^{(0)} = \text{cte.},$$

de manera general, para $n > 0$ se tiene:

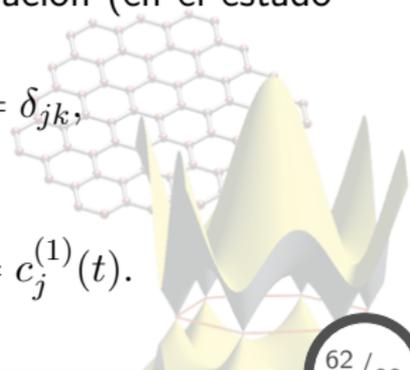
$$\sum_i \langle \tilde{\psi}_j^{(0)}(\mathbf{x}) | \hat{H}_1 | \tilde{\psi}_i^{(0)}(\mathbf{x}) \rangle \exp(i\omega_{ji}t) c_i^{(n-1)}(t) = i\hbar \frac{\partial c_j^{(n)}(t)}{\partial t}.$$

Considerando el caso particular cuando el sistema se encuentra en un estado fijo hasta que a $t = t_0$ se activa la perturbación (en el estado k),

$$c_j(t) = \delta_{jk} \quad \forall t < t_0 \Rightarrow c_j^{(0)}(t) = \delta_{jk},$$

por tanto, la ecuación anterior para $n = 1$ es,

$$\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \tilde{\psi}_j^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\psi}_k^{(0)} \rangle \exp(i\omega_{jk}t') = c_j^{(1)}(t).$$



Contenido: Tema 01

1. Fundamentos

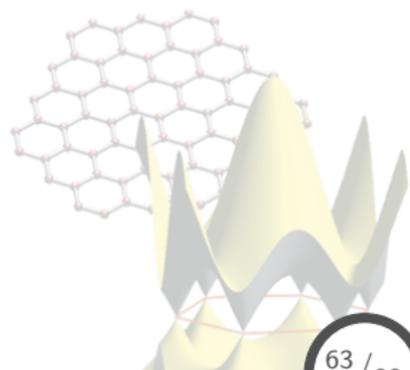
1.1 Principio variacional

1.2 Teoría perturbativa

1.3 Ecuación de Schrödinger

1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer

1.5 Sistema de unidades atómicas



Ecuación de Schrödinger

Interacciones fundamentales

La **ec. de Schrödinger** independiente del tiempo viene dada como,

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

la cual es posible resolver²⁸ mediante el método variacional, sin embargo, la solución dependerá de que \hat{H} sea conocido.

Por tanto, para construir el **Hamiltoniano** \hat{H} , se toman las siguientes consideraciones:

1. Se permanece en el límite **no-relativista**.
2. Se toma en cuenta el **espín**: los estados pueden ser ocupados por dos partículas: una con espín α y otra con β .
3. Se permite la **polarización de espín**: la dependencia espacial de orbitales de diferente espín pueden ser diferentes.
4. Se emplea la representación de **espacio real** para la descripción de las ecuaciones.

²⁸De manera aproximada, al menos.

Ecuación de Schrödinger

Construcción del Hamiltoniano: Energía cinética

En el sistema se consideran dos tipos de partículas,

Núcleos

- Se tienen M núcleos.
- Cada uno ubicado en la **posición** \mathbf{R}_k .
- Con **carga** de $Z_k e$ y **masa** M_k .
- Con **momento** \mathbf{P}_k .
- **Energía cinética** de $P_k^2/2M_k$.

Electrones

- Se tienen N electrones.
- La **posición** de la i -ésima partícula esta dada por \mathbf{r}_i .
- Todos los electrones tienen la misma **carga** de $-e$ y **masa** m_e .
- Con **momento** \mathbf{p}_i .
- **Energía cinética** de $p_i^2/2m_e$.

Con las descripciones anteriores, la energía cinética **total** del sistema viene dada como,

$$E_{kin} = E_{kin,n} + E_{kin,e} = \sum_{k=1}^M \frac{P_k^2}{2M_k} + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e}.$$

Ecuación de Schrödinger

Construcción del Hamiltoniano: Energía potencial

La **energía potencial** para este sistema es simplemente la energía electrostática debida a interacciones entre las cargas (núcleos y electrones),

$$\begin{aligned} E_{pot} &= E_{pot,n-n} + E_{pot,e-e} + E_{pot,n-e}, \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} + \dots \\ &\dots - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|}. \end{aligned}$$

Por tanto, la **energía total** del sistema es:

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_{kin} + E_{pot}, \\ &= \sum_{k=1}^M \frac{P_k^2}{2M_k} + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + \dots \\ &\dots + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|}. \end{aligned}$$

Ecuación de Schrödinger

Construcción del Hamiltoniano

Intercambiando en la ec. anterior las expresiones del momento por sus operadores,²⁹ se obtiene el **Hamiltoniano** en el **espacio real**,

$$E_{tot} = \sum_{k=1}^M \frac{P_k^2}{2M_k} + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + \dots$$

$$\dots + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|},$$

$$\hat{H} = - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + \dots$$

$$\dots + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|},$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,n-n} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e}.$$

²⁹ $\mathbf{p} \rightarrow \hbar \nabla / i$.

Contenido: Tema 01

1. Fundamentos

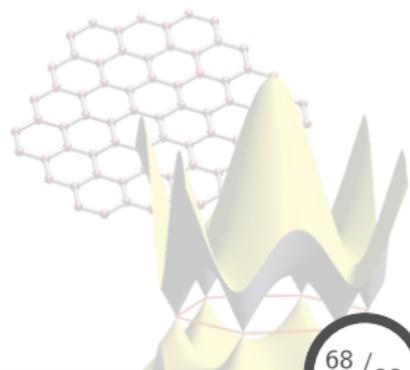
1.1 Principio variacional

1.2 Teoría perturbativa

1.3 Ecuación de Schrödinger

1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer

1.5 Sistema de unidades atómicas



Aproximación de Born-Oppenheimer

Fundamentos

La solución ψ de la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

dependerá del espín y coordenadas de todos los **electrones**:

$$(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N) = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \equiv \mathbf{x},$$

así como del espín y coordenadas de todos los **núcleos**:

$$(\mathbf{R}_1, \Sigma_1; \mathbf{R}_2, \Sigma_2; \dots; \mathbf{R}_M, \Sigma_M) = (\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_M) \equiv \mathbf{X},$$

por tanto, la función de onda vendrá dada como,

$$\psi = \psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}),$$

con lo que la ecuación de Schrödinger quedará expresada de la siguiente manera,

$$\left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,n-n} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}).$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

Fundamentos

De la expresión anterior para la ecuación de Schrödinger, se pueden agrupar los términos de la siguiente manera,

$$\left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,n-n} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{X}, \mathbf{x})$$
$$\left[\left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) + \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \right] \psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{X}, \mathbf{x})$$

- La 1^a parte depende **exclusivamente** de las coord. de los **núcleos**.
- La 2^a parte depende, **además**, de las coord. de los **electrones**.

Aproximación de Born-Oppenheimer

Los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, de tal manera que para un set dado de posiciones de los núcleos, los electrones ajustan sus posiciones **instantáneamente** a este set antes de que los núcleos se muevan y adopten otra configuración.

Aproximación de Born-Oppenheimer

Discusión clásica

Utilizando el principio de incertidumbre para los **electrones** (m, x, v) y los **núcleos** (M, X, V),

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta p &= \Delta x \Delta(mv) = m \Delta x \Delta v \geq \hbar, \\ \Delta X \Delta P &= \Delta X \Delta(MV) = M \Delta X \Delta V \geq \hbar,\end{aligned}$$

considerando ahora que los principios son aprox. la unidad \hbar ,

$$\begin{aligned}\Rightarrow \frac{M \Delta X \Delta V}{m \Delta x \Delta v} &\approx 1 \quad \therefore \frac{\Delta X \Delta V}{\Delta x \Delta v} \approx \frac{m}{M}, \\ \text{pero } M \gg m &\Rightarrow \frac{m}{M} \ll 1 \quad \therefore \frac{\Delta X \Delta V}{\Delta x \Delta v} \approx \frac{m}{M} \ll 1.\end{aligned}$$

Por otro lado, de física estadística, se sabe que:

$$\left\langle \frac{1}{2} M V^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad ^{30}$$

³⁰Aunque es un resultados clásico y las partículas son cuánticas, puede dar una idea del orden de las cantidades.

Aproximación de Born-Oppenheimer

Discusión clásica

Del resultado anterior se puede aprox. $\Delta V = \langle V^2 \rangle^{1/2}$ y $\Delta v = \langle v^2 \rangle^{1/2}$:

$$\text{de: } \left\langle \frac{1}{2} M V^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \frac{M (\Delta V)^2}{m (\Delta v)^2} = 1,$$

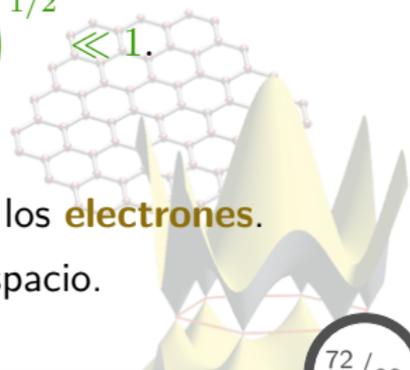
$$\text{por tanto: } \frac{\Delta V}{\Delta v} = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \ll 1.$$

Además, del resultado previamente obtenido,

$$\frac{\Delta X \Delta V}{\Delta x \Delta v} \approx \frac{m}{M} \ll 1 \Rightarrow \frac{\Delta X}{\Delta x} = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \ll 1.$$

Por tanto, se puede concluir que:

- Los **núcleos** se mueven **mucho más lento** que los **electrones**.
- Además están **mucho más localizados** en el espacio.



Aproximación de Born-Oppenheimer

Aplicación de la aproximación

Para aplicar la aprox. de Born-Oppenheimer, se considera a la función $\psi(\mathbf{X}, \mathbf{x})$ como el producto de dos funciones,

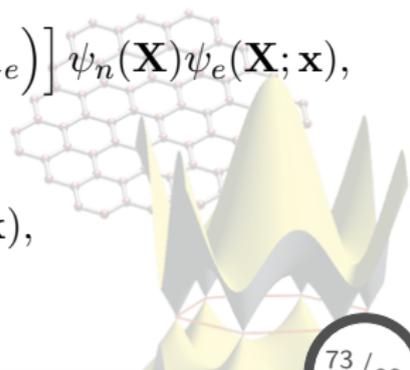
1. $\psi_n(\mathbf{X})$: Función que depende **sólo** de las coordenadas de los **núcleos**.
2. $\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})$: Función que depende **directamente** de las coord. de los **electrones** y **paramétricamente** de las coord. de los **núcleos**.

Por tanto, se tiene:

$$\psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = \psi_n(\mathbf{X})\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}),$$

lo cual es sustituido en la ec. de Schrödinger,

$$\begin{aligned} & \left[\left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) + \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \right] \psi_n(\mathbf{X})\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}), \\ & = \left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) \psi_n(\mathbf{X})\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) + \dots \\ & \dots + \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_n(\mathbf{X})\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}), \\ & = E\psi_n(\mathbf{X})\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}). \end{aligned}$$



Aproximación de Born-Oppenheimer

Aplicación de la aproximación

De la ec. anterior, se obtiene:

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) \psi_n(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) + \dots \\ & \dots + \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_n(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}), \\ & \approx \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) \left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) \psi_n(\mathbf{X}) + \dots \\ & \dots + \psi_n(\mathbf{X}) \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}), \\ & = E \psi_n(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}), \end{aligned}$$

en donde se ha considerado que,

$$-\frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2 \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) \text{ es } \mathbf{peque\~no}.^{31}$$

³¹Lo cual es plausible debido a que los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones.

Aproximación de Born-Oppenheimer

Aplicación de la aproximación

Dividiendo la ec. anterior a ambos lados por $\psi_n(\mathbf{X})\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})$,

$$\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) \left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) \psi_n(\mathbf{X}) + \dots$$

$$\dots + \psi_n(\mathbf{X}) \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) = E \psi_n(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}),$$

$$\frac{\left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) \psi_n(\mathbf{X})}{\psi_n(\mathbf{X})} + \frac{\left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})}{\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})} = E$$

$$\frac{\left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})}{\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})} = E - \frac{\left(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{pot,n-n} \right) \psi_n(\mathbf{X})}{\psi_n(\mathbf{X})}$$

el lado derecho **no depende** de \mathbf{x} (coord. de **electrones**), pero puede depender de las coord. **nucleares** \therefore la ec. anterior se expresa como:

$$\frac{\left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})}{\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x})} = E_e(\mathbf{X}),$$

$$\Rightarrow \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}).$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

Aplicación de la aproximación

Sustituyendo las expresiones de los operadores en la ec. anterior,

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{pot,e-e} + \hat{H}_{pot,n-e} \right) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}), \\ \Rightarrow & \left[- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} + \dots \right. \\ & \left. \dots - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \right] \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}), \end{aligned}$$

la dependencia de ψ_e en las coord. nucleares es sólo a través de la interacción **electrostática** entre los electrones y los núcleos \therefore los núcleos generan un **potencial externo** en el cual se mueven los electrones,

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|}.$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

Aplicación de la aproximación

Finalmente, la **energía total** queda expresada como,

$$E = \frac{(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n}) \psi_n(\mathbf{X})}{\psi_n(\mathbf{X})} + E_e(\mathbf{X}),$$
$$\Rightarrow E \approx \frac{\hat{H}_{p,n-n} \psi_n(\mathbf{X})}{\psi_n(\mathbf{X})} + E_e(\mathbf{X}),^{32} \approx \hat{H}_{p,n-n} + E_e(\mathbf{X}),$$
$$\therefore E \approx \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\mathbf{R}_{k_1} - \mathbf{R}_{k_2}|} + E_e(\mathbf{X}).$$

Los resultados obtenidos son debido a la **aproximación de Born-Oppenheimer**, la cual permite tratar a los núcleos como **partículas clásicas**, cuyos únicos efectos son:

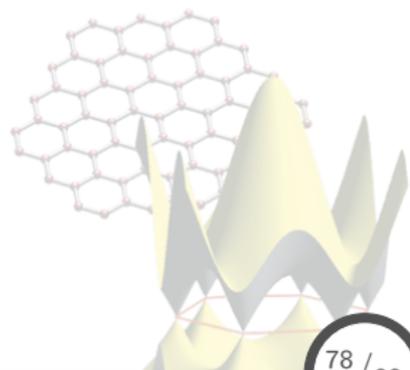
- **Contribución electrostática** entre los núcleos a la energía total.
- **Campo electrostático** en el cual los electrones se mueven.

³²Se desprecia la contribución de la energía cinética de los núcleos.

Contenido: Tema 01

1. Fundamentos

- 1.1 Principio variacional
- 1.2 Teoría perturbativa
- 1.3 Ecuación de Schrödinger
- 1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer
- 1.5 Sistema de unidades atómicas



Sistema de unidades atómicas

Unidades atómicas

La ecuación de Schrödinger a resolver,

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} + \dots \right. \\ \left. \dots - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \right] \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}),$$

se puede simplificar si se utiliza el sistema de **unidades atómicas de Hartree**, donde:

$$\hbar = 1; \quad m_e = 1; \quad |e| = 1; \quad 4\pi\epsilon_0 = 1,$$

siendo las unidades:

Energía: hartree, donde $1 \text{ hartree} = 27.21 \text{ eV}$,

Longitud: bohr, donde $1 \text{ bohr} = 0.5291772 \text{ \AA}$.³³

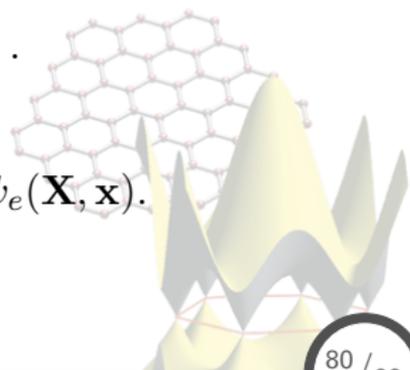
³³ $c = 1/\alpha = 137.036$ siendo c la vel. de la luz, y α la cte. de estructura fina.

Sistema de unidades atómicas

Unidades atómicas: Hartree

Usando el sistema de **unidades atómicas de Hartree**, la ecuación de Schrödinger queda expresada como,

$$\begin{aligned} & \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} e^2 + \dots \right. \\ & \left. \dots - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} Z_k e^2 \right] \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}), \\ \Rightarrow & \left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} + \dots \right. \\ & \left. \dots - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \right] \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}). \end{aligned}$$



Sistema de unidades atómicas

Unidades atómicas: Rydberg

Existe otro sistema de unidades atómicas, el de **Rydberg**, con:

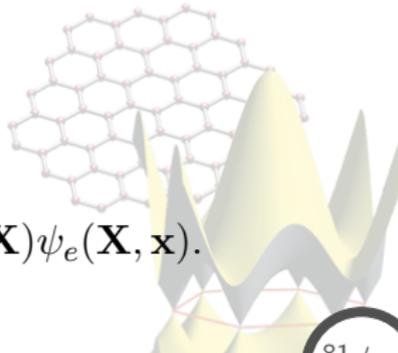
$$\hbar = 1; \quad m_e = 1/2; \quad |e| = \sqrt{2}; \quad 4\pi\epsilon_0 = 1,$$

con las siguientes unidades:

Energía: Rydberg (Ryd), donde $1 \text{ Ryd} = 13.6 \text{ eV}$,

Longitud: bohr, donde $1 \text{ bohr} = 0.5291772 \text{ \AA}$.

En este sistema de unidades, la ec. de Schrödinger queda como,

$$\left[-\sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} + \dots \right. \\ \left. \dots - 2 \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \right] \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}).$$


Sistema de unidades atómicas

Unidades atómicas: Hartree

Usando el esquema de **Hartree**, se propone,

$$\psi_e(\mathbf{X}; \mathbf{x}) \rightarrow \psi_e(\mathbf{x}),$$

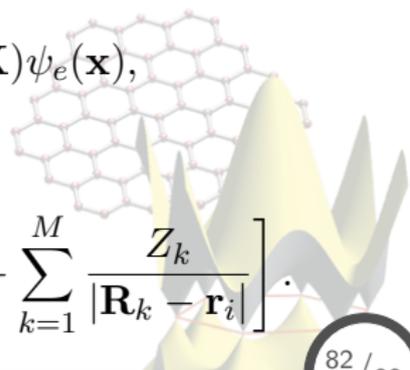
es decir, se elimina la mención explícita de \mathbf{X} , pero se siguen tomando en cuenta sus efectos.

Con esto la ecuación de Schrödinger se compacta,

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} + \dots \right. \\ \left. \dots - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \right] \psi_e(\mathbf{x}) = E_e(\mathbf{X}) \psi_e(\mathbf{x}),$$

en donde se observa, además:

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \right]$$



Sistema de unidades atómicas

Unidades atómicas: Hartree

Lo anterior puede ser expresado como:

$$\begin{aligned} & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \right], \\ & = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] \quad \forall \quad V(\mathbf{r}_i) = - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|}, \\ & = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{r}_i). \end{aligned}$$

De manera similar, para el otro término de la ecuación,

$$\frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_{i_2}|} = \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{r}_{i_1}, \mathbf{r}_{i_2}),$$

obteniendo finalmente:

$$\left[\sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \hat{h}_2(\mathbf{r}_{i_1}, \mathbf{r}_{i_2}) \right] \psi_e(\mathbf{x}) = E_e \psi_e(\mathbf{x}).$$

