

# Química Cuántica I: Espín electrónico

Jesús Hernández Trujillo

FQ-UNAM

# Introducción

## ❖ Introducción

- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- La ecuación de Schrodinger proporciona buenos valores de la energía de ionización de átomos hidrogenoides.
- Falla en la descripción de observaciones experimentales en sistemas polielectrónicos.

*(ej: En el espectro de alta resolución del Na, la línea amarilla consiste en dos muy cercanas).*

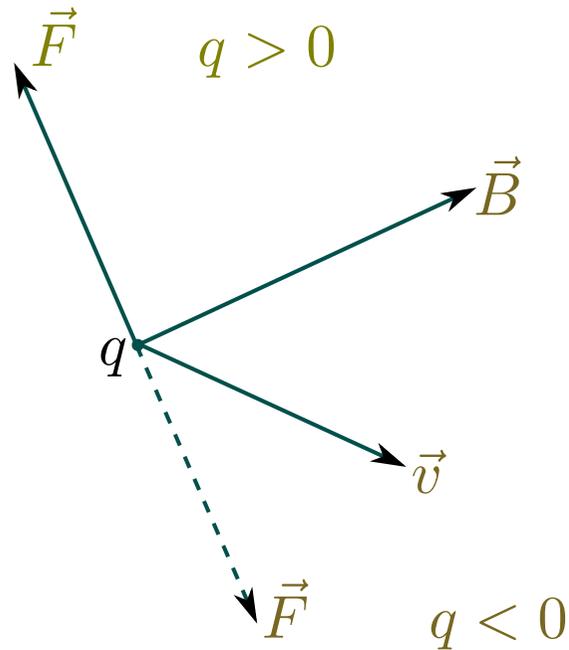
- Se incluye el espín en los postulados de la mecánica cuántica no relativista para remediar estas deficiencias.

*Nota: El espín surge de manera natural en mecánica cuántica relativista.*

## ❖ Introducción

- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Fuerza magnética sobre una carga en movimiento:



$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

Dipolo magnético:

$$\vec{\mu} = \left( \frac{q}{2m} \right) \vec{L}$$

Para un electrón:

$$\vec{\mu} = - \left( \frac{e}{2m_e} \right) \vec{L}$$

Energía debida al campo:

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{\mu} = \left( \frac{e}{2m_e} \right) \vec{B} \cdot \vec{L}$$

## ❖ Introducción

- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Cuando el dipolo magnético está orientado de manera paralela (o antiparalela) al campo (ej: eje  $z$ ):

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{\mu} = \mp B\mu$$

La fuerza correspondiente es  $\vec{F} = -\nabla E$ :

$$\vec{F} = -\frac{\partial E}{\partial z} \hat{k} = \pm \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \hat{k}$$

→  $F$  tiende a mover al dipolo magnético en la dirección en que aumenta (o disminuye) el campo magnético.

## ❖ Introducción

- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Dado que

$$\mu_z = - \left( \frac{e}{2m_e} \right) L_z$$

entonces  $F = \mp \left( \frac{e}{2m_e} \right) L \frac{\partial B_z}{\partial z} \hat{z}$

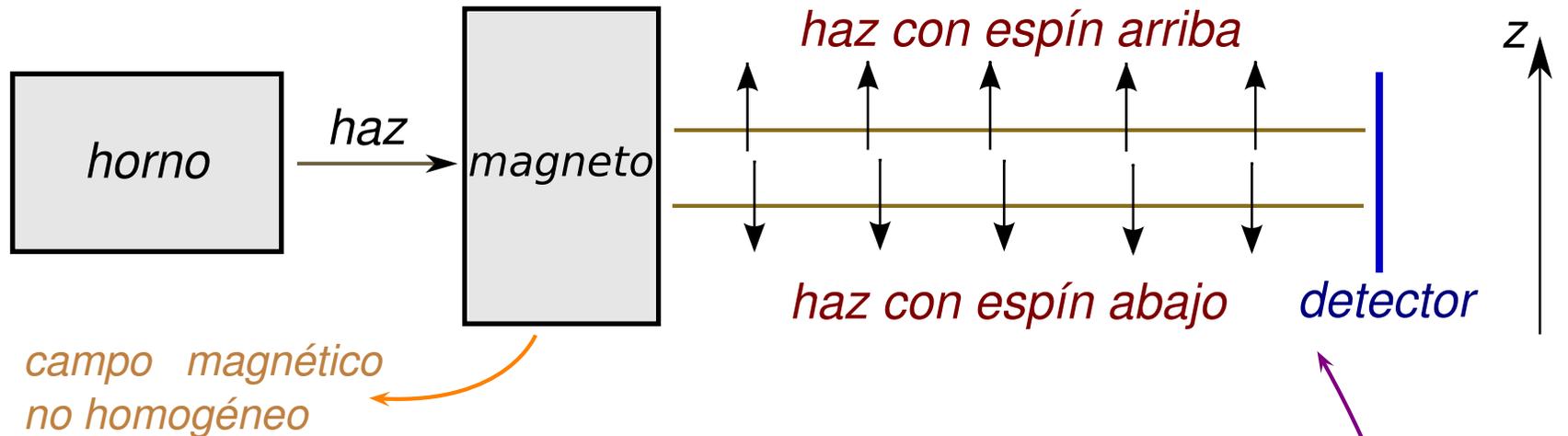
donde

$$L_z = m_\ell \hbar, \quad m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$$

es la componente  $z$  del momento angular orbital.

# Experimento de Stern-Gerlach

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares



- Por la orientación del magneto,  $\vec{B} = B\hat{k}$ .
- En el caso de H, no debería dividirse el haz pues  $m_\ell = 0$ .

Hay un momento angular adicional,  $\vec{s}$ , tal que:

$$\mu_z = g\beta s_z, \quad s_z = \pm\lambda$$

$g = 2.0023$  para el electrón

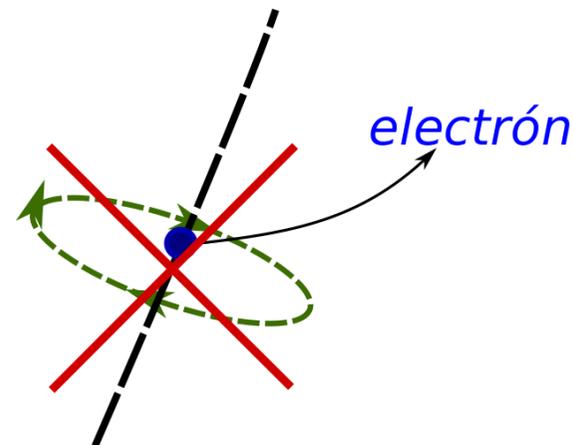
dos estados

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## **Postulado:**

*El electrón tiene un momento angular intrínseco llamado momento angular de espín,  $\vec{s}$ .*

La siguiente analogía con el movimiento planetario es incorrecta:



# Partículas idénticas

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- Las partículas subatómicas del mismo tipo tienen la característica de ser **indistinguibles**.
- Es decir, tienen las mismas propiedades (masa, **espín**, etc.)
- La descripción de un sistema de partículas idénticas requiere la consideración del espín.
- Las partículas idénticas poseen momento angular orbital y de espín:

$$\vec{L}(x, y, z), \quad \vec{s}(\omega)$$

- Su estado depende de las variables  $\vec{x} \equiv \{\vec{r}, \omega\}$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ **Partículas idénticas**
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Ejemplo:

El estado de un sistema de dos partículas está dado por

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

Por ser partículas idénticas, la densidad de probabilidad cumple

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 = |\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)|^2$$

Por lo tanto:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \gamma\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

donde

$$\gamma = \begin{cases} 1 & : \text{ bosones} \\ -1 & : \text{ fermiones} \end{cases}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach

### ❖ Partículas idénticas

- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Casos:

### ■ Bosones ( $\gamma = +1$ ):

- obedecen la estadística de Bose-Einstein.
- tienen espín entero ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ).

Ejemplos: fotón, gluón (interac. nuclear fuerte) ( $s = 1$ )

### ■ Fermiones ( $\gamma = -1$ ):

- obedecen la estadística de Fermi-Dirac.
- tienen espín semientero ( $s = 1/2, 3/2, \dots$ ).

Ejemplos: electrón, protón, neutrón ( $s = 1/2$ ).

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ **Partículas idénticas**
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Para un sistema de dos electrones:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

*La función de onda es **antisimétrica** (cambia de signo) ante el intercambio de  $\vec{x}_1$  por  $\vec{x}_2$  en  $\psi$ .*

# Principio de exclusión de Pauli

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

1. Un sistema polielectrónico debe satisfacer la ecuación de Schrödinger,  $\hat{H}\psi = E\psi$ , donde:

$\hat{H}$  depende de las coordenadas espaciales.

$\psi$  depende de las coordenadas espaciales y de espín.

2.  $\psi$  debe satisfacer el siguiente postulado (Principio de exclusión o antisimetría):

*La función de onda es antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones:*

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)$$

- Para el momento angular orbital:

$$\hat{L}^2 Y_\ell^{m_\ell} = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_\ell^{m_\ell}$$

$$\hat{L}_z Y_\ell^{m_\ell} = m_\ell \hbar Y_\ell^{m_\ell}$$

donde  $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$

- No hay funciones de onda espaciales que correspondan a los estados de espín.

En este caso:

$$\hat{s}^2 \psi = s(s + 1)\hbar^2 \psi$$

$$\hat{s}_z \psi = m_s \hbar \psi$$

donde  $m_s = -s, -s + 1, \dots, 0, \dots, s - 1, s$

- Posibles valores de espín:

**Bosones:**  $s = 0, 1, 2, \dots$

**Fermiones:**  $s = 1/2, 3/2, \dots$

- Los operadores  $\hat{s}^2$  y  $\hat{s}_z$  no tienen expresiones explícitas en términos de  $\omega$ .
- Se satisfacen las relaciones de conmutación:

$$\begin{array}{ll}
 [\hat{s}^2, \hat{s}_z] & = 0 & [\hat{s}_y, \hat{s}_z] & = i\hbar\hat{s}_x \\
 [\hat{s}_x, \hat{s}_y] & = i\hbar\hat{s}_z & [\hat{s}_z, \hat{s}_x] & = i\hbar\hat{s}_y
 \end{array}$$

- Para fermiones (protones, neutrones, electrones):  $s = 1/2$

Hay dos funciones propias simultáneas de  $\hat{s}^2$  y  $\hat{s}_z$ :

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 \alpha(\omega) &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha(\omega) & \hat{s}_z \alpha(\omega) &= \frac{1}{2} \hbar \alpha(\omega) \\ \hat{s}^2 \beta(\omega) &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta(\omega) & \hat{s}_z \beta(\omega) &= -\frac{1}{2} \hbar \beta(\omega) \end{aligned}$$

donde  $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

- Las funciones de espín son ortonormales:

$$\begin{aligned} \int \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega &= \int \beta^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = 1 \\ \int \alpha^*(\omega) \beta(\omega) d\omega &= \int \beta^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = 0 \end{aligned}$$

- Las dos funciones de espín se representan por

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &\equiv \uparrow \\ \beta(\omega) &\equiv \downarrow \end{aligned}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Adición de momento angular:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

tal que

$$J_z = L_z + S_z$$

$$m_j = m_l + m_s$$

Y como  $m_l \leq l$  y  $m_s \leq s$ :

$$j \leq l + s \quad y \quad j \geq |l - s|$$

Por lo tanto:

$$j = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s - 1, l + s$$

# Aproximación orbital

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Definiciones:

**Orbital atómico:** función de onda de un electrón en un átomo.

**Orbital molecular:** función de onda de un electrón en una molécula.

Además:

**orbital espacial:** función de la posición del electrón,  $\psi_i(\vec{r})$ , tal que

$$|\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

es la probabilidad de encontrar al electrón en  $d\vec{r}$

El conjunto  $\{\psi_i\}$  es ortonormal,  $\int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij}$

**Espín orbital:** función de onda que describe la distribución espacial y de espín de un electrón,  $\chi(\vec{x})$ , tal que

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

⇒ Si los orbitales espaciales son ortonormales, los espín orbitales también lo son:

$$\int \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x})d\vec{x} = \delta_{ij}$$

Ejemplo.  $\chi_i(\vec{x}) = \psi_i(\vec{r})\alpha(\omega)$  y  $\chi_j(\vec{x}) = \psi_j(\vec{r})\alpha(\omega)$ :

$$\begin{aligned} \int \chi_i^*(\vec{x})\chi_j(\vec{x})d\vec{x} &= \int \int \psi_i^*(\vec{r})\alpha^*(\omega)\psi_j(\vec{r})\alpha(\omega)d\vec{r}d\omega \\ &= \int \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d\vec{r} \int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega \\ &= \delta_{ij} \times (1) = \delta_{ij} \end{aligned}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Productos de Hartree

El siguiente Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i)$$

corresponde a uno de dos casos:

1. Electrones independientes.
2. Electrones que interactúan de manera promedio.

En tal caso:

$$\hat{h}(i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i)$$

por lo que

$$\hat{H}\psi^{PH} = E\psi^{PH}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

*Producto de Hartree:*

$$\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \cdots \chi_k(\vec{x}_N)$$

y

$$E = \epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k$$

Además:

$$|\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N =$$

$$|\chi_i(\vec{x}_1)|^2 d\vec{x}_1 |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2 \cdots |\chi_k(\vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_N$$

*Probabilidad de eventos independientes*

Sin embargo:

- (a) Los electrones no son independientes.
- (b)  $\Psi^{HP}$  no es antisimétrica pues distingue a los electrones.

Ejemplo para  $N = 2$ :

Átomo He en la configuración  $\chi_i \chi_j$ , donde :

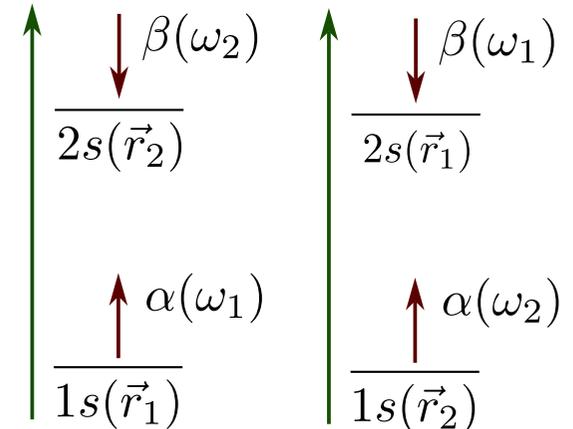
$$\chi_i(\vec{x}) = 1s(\vec{r}) \alpha(\omega) \quad \chi_j(\vec{x}) = 2s(\vec{r}) \beta(\omega)$$

- Electrón 1 en  $\chi_i$ , electrón 2 en  $\chi_j$ :

$$\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2)$$

- Electrón 1 en  $\chi_j$ , electrón 2 en  $\chi_i$ :

$$\psi^{PH}(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \chi_i(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_1)$$



Entonces:

$$\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \neq -\psi^{PH}(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

# Determinantes de Slater

Como  $\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  y  $\psi^{PH}(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$  tienen la misma energía:

$$c_1\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) + c_2\psi^{PH}(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

es función propia de  $\hat{H}$ .

- Opción antisimétrica:

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= 2^{-1/2}[\psi^{PH}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) - \psi^{PH}(\vec{x}_2, \vec{x}_1)] \\ &= 2^{-1/2}[\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) - \chi_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_2)]\end{aligned}$$

Se cumple:  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$ .

$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  puede escribirse como un determinante:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Para un sistema con  $N$  electrones, el **determinante de Slater** es

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

Notas:

- No se especifica qué electrón está en qué orbital.
- Cada renglón corresponde a un electrón.
- Cada columna corresponde a un espín orbital.
- Cuando dos columnas son iguales  $\Psi = 0$ .
- Cuando dos renglones son iguales  $\Psi = 0$ .
- Al intercambiar dos renglones, cambia el signo de  $\Psi$ .

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Ejemplos:

1 Sean  $\chi_i(\vec{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega)$  y  $\chi_j(\vec{x}) = \psi_2(\vec{r})\beta(\omega)$ .

La distribución de probabilidades está dada por:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = \frac{1}{2} [\psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\vec{r}_1)\beta(\omega_1)]^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

La distribución de probabilidad indep. del espín es:

$$\begin{aligned} P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \left[ \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} [|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Ejercicio: Verifica estos resultados.

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Si  $\psi_1(x) = \psi_2(x) = \psi(x)$ :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)}_{\text{simétrico}} \underbrace{[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)]}_{\text{antisimétrico}}$$

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

↪ *Probabilidad de eventos independientes*

Además:

$P(\vec{r}_1, \vec{r}_1)$  puede ser diferente de cero.

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

2 Sean  $\chi_i(\vec{x}) = \psi_1(\vec{r})\alpha(\omega)$  y  $\chi_j(\vec{x}) = \psi_2(\vec{r})\alpha(\omega)$

La distribución de probabilidades está dada por:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = \frac{1}{2} [\psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)]^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

La distribución de probabilidad indep. del espín es:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 - [\psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_1^*(\vec{r}_2)] \} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

↪ *Probabilidad condicional*

Además:  $P(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$  (*correlación de intercambio*)

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ **Determinantes de Slater**
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

3 Sean  $\chi_i(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\alpha(\omega)$  y  $\chi_j(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\alpha(\omega)$

Verifica que el determinante de Slater correspondiente,  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ , es igual cero

*Dos electrones no pueden ocupar el mismo espín orbital a la vez.*

*Correlación de intercambio:  
el movimiento de electrones con el mismo espín está correlacionado*

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Ejemplos:

### 4 En el caso

$$\chi_i(\vec{x}_1) = \psi(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi_j(\vec{x}_2) = \psi(\vec{r}_2)\beta(\omega_2)$$

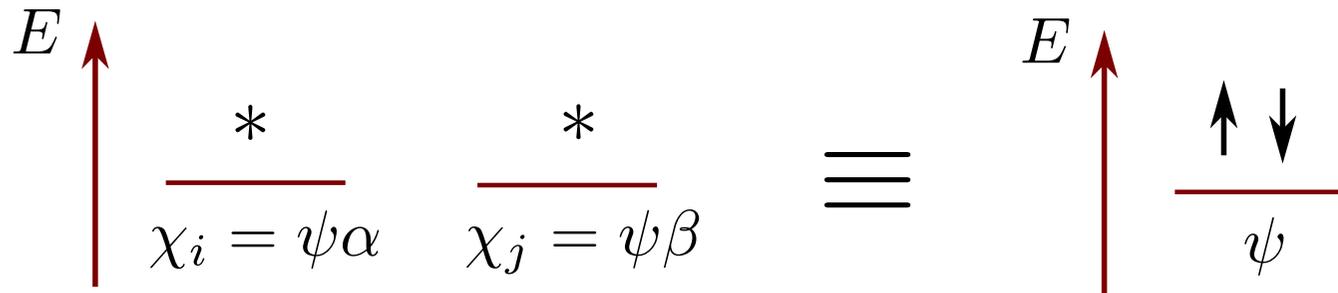
$$\chi_k(\vec{x}_3) = \psi(\vec{r}_3)\alpha(\omega_3)$$

el determinante es igual cero

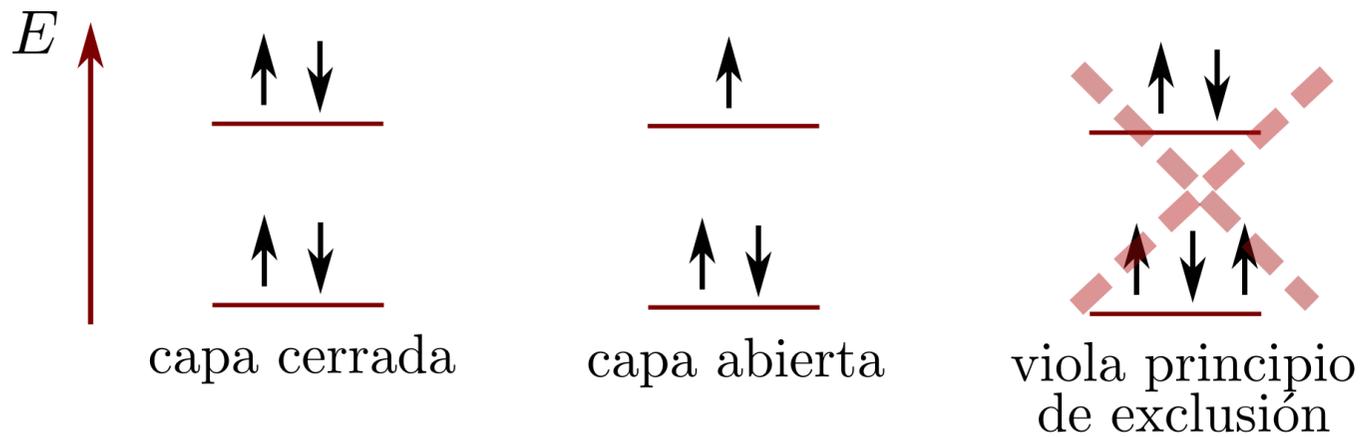
*A lo más, es posible asignar el mismo orbital espacial a dos electrones a la vez.*

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ **Determinantes de Slater**
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Gráficamente



## Además:



# Números de ocupación

Sea un sistema de  $N$  **fermiones** independientes con espín orbitales

$$\{\chi_i(\vec{x}_1), \chi_j(\vec{x}_2), \dots, \chi_k(\vec{x}_N)\},$$

energías

$$\{E_1, E_2, \dots, E_N\}$$

y función de onda total  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$  (det. Slater).

Cuando dos espín orbitales son iguales:

$$\chi_i = \chi_j: \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N) = 0.$$

*Hay restricción en los números de ocupación (sólo 1 fermión por espín orbital).*

⇒ En el caso de bosones, no hay restricción en los números de ocupación.

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ **Números de ocupación**
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Átomos polieletrónicos

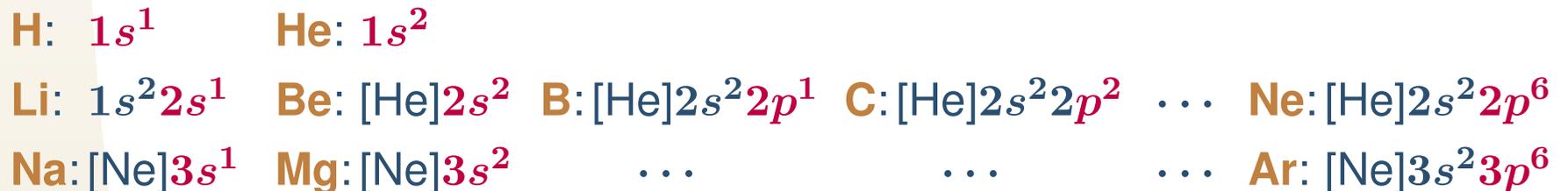
- El estado de un átomo hidrogenoide está determinado por

$$\{n, \ell, m_\ell, m_s\}, \quad E_n$$

- El estado de electrón en un átomo polieletrónico está determinado por

$$\{n, \ell, m_\ell, m_s\} + \text{principio de exclusión}, \quad E_{n,\ell}$$

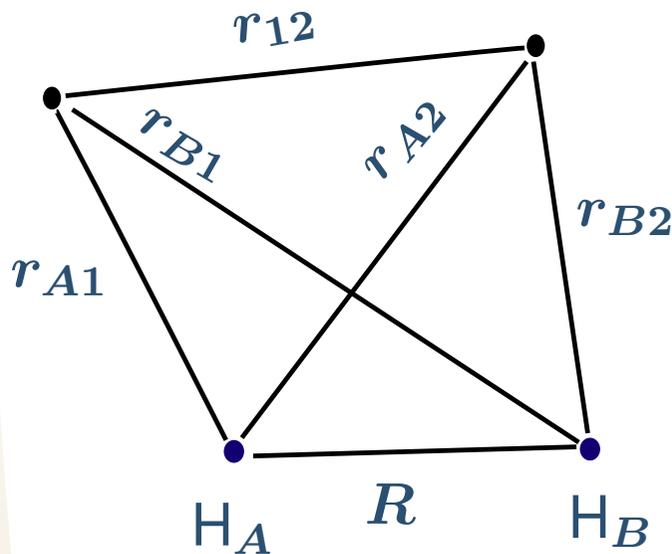
- Estructura de capas:



# Enlace químico en la molécula $H_2$

El Hamiltoniano electrónico es

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}}$$



La repulsión núcleo–núcleo es

$$V_{nn} = \frac{1}{R}$$

En el estado basal, hay dos espín orbitales ocupados:  
 $\chi_1 = \psi_1\alpha$  y  $\chi_2 = \psi_1\beta$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Función de onda electrónica del estado basal:

$$\begin{aligned}
 \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\omega_1) & \psi_1(\vec{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(\omega_2) & \psi_1(\vec{r}_2)\beta(\omega_2) \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)}_{\text{electrones indep}} \underbrace{[\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)]}_{\text{función de espín antisimétrica}}
 \end{aligned}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Al usar como funciones base los orbitales hidrogenoides

$$\{\psi_{1s_A}, \psi_{1s_B}\}$$

se obtiene

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}[\psi_{1s_A} + \psi_{1s_B}]$$

La energía molecular es

$$E_{tot} = 2E_H + \frac{2J + 2J}{1+S} - \frac{J + 2K - M - 4L}{2(1+S)^2} + \frac{1}{R}$$



$$E_H = -1/2$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Las integrales  $J$  a  $M$  dependen de la distancia internuclear:

$$J = - \int |\psi_{1s_A}(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{1s_B}(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$$

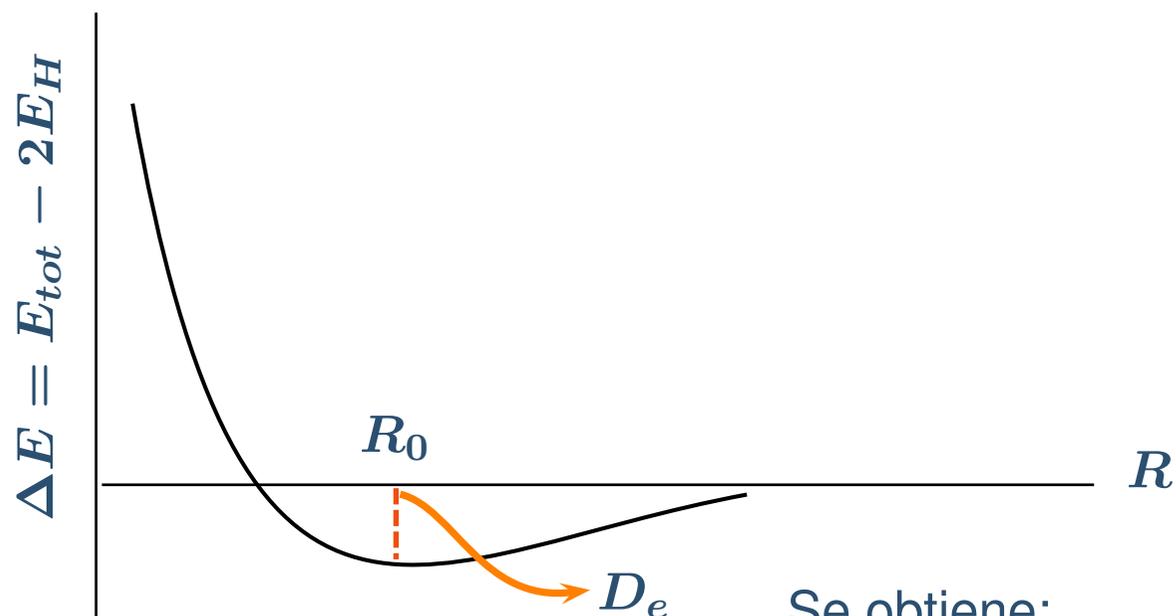
$$K = - \int \psi_{1s_A}(1)\psi_{1s_B}(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{1s_A}(2)\psi_{1s_B}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$L = - \int |\psi_{1s_A}(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_{1s_A}(2)\psi_{1s_B}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$M = - \int |\psi_{1s_A}(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{1s_A}(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

La curva de energía potencial correspondiente es



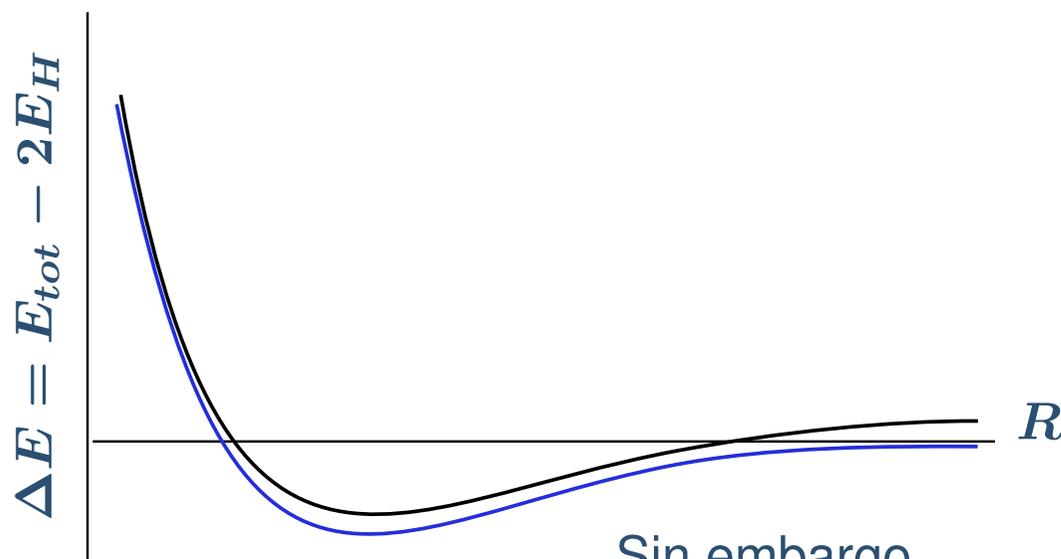
Se obtiene:

$$R_0 = 74 \text{ pm}, D_e = 350 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Valores experimentales:

$$R_0 = 74.1 \text{ pm}, D_e = 430 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares



Sin embargo,  
en esta aproximación, la molécula  
disocia al límite incorrecto.

*(Hay que ir más allá de 1 determinante de Slater)*

# Aproximación de Hartree–Fock

Consiste en utilizar un determinante de Slater como función de prueba en el método variacional.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(1) & \chi_j(1) & \dots & \chi_a(1) & \chi_b(1) & \dots & \chi_k(1) \\ \chi_i(2) & \chi_j(2) & \dots & \chi_a(2) & \chi_b(2) & \dots & \chi_k(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(N) & \chi_j(N) & \dots & \chi_a(N) & \chi_b(N) & \dots & \chi_k(N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

donde

- $N$ : número de electrones
- Espin–orbitales:  $\chi_a = \psi_a \alpha$  o  $\chi_a = \psi_a \beta$
- El conjunto  $\{\chi_a\}$  es ortonormal

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- El Hamiltoniano electrónico es

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

- Se aplica el principio variacional para encontrar los espín orbitales que minimicen la energía

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3)$$

- Se obtiene la ecuación de Hartree–Fock

$$f(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_1) = \varepsilon_a \chi_a(\vec{x}_1) \quad (4)$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

En la ecuación anterior

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \hat{K}_b(1) \quad (5)$$

donde

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A1}}$$

 *operador coulombico*

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_a(1)$$

 *operador de intercambio*

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) d\vec{x}_2 \right] \chi_b(1)$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

El operador de Fock es de la forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{Ai}} + v^{HF}(i)$$

*Potencial promedio sobre el electrón  $i$  debido a los demás electrones y los núcleos*

⇒ En el método de Hartree–Fock, al representar a la función de onda como un determinante de Slater sólo se incluye la correlación de intercambio.

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Al integrar el espín en (4) se obtiene:

$$f(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (6)$$

donde

$$f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_a^{N/2} [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)] \quad (7)$$

además

$$J_a(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_b(2)d\vec{r}_2 \right] \psi_i(1)$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_i(2)d\vec{r}_2 \right] \psi_a(1)$$

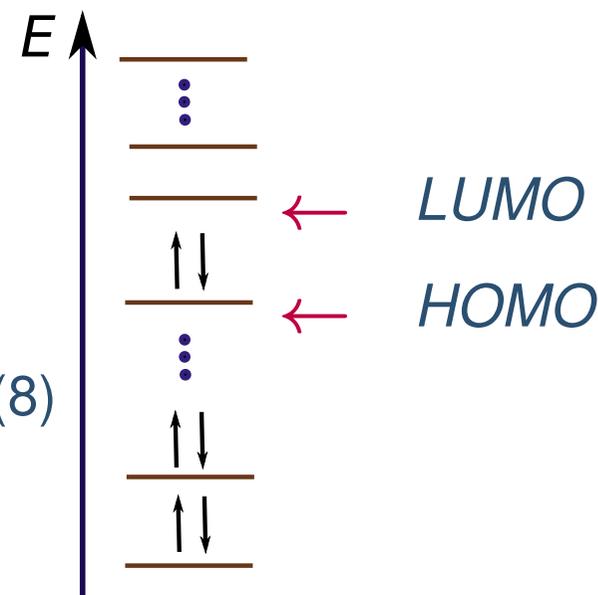
- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Es posible introducir una base orbital

$$\{\phi_{\mu}(\vec{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$$

para expandir los orbitales atómicos o moleculares:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (8)$$



**LUMO:** *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*  
**HOMO:** *Highest Occupied Molecular Orbital*

Al sustituir (8) en (6)

$$f(1) \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (9)$$

Multiplicar por  $\phi_{\nu}^*$  e integrar respecto a  $\vec{r}_1$  :

$$FC = SC\epsilon \quad \textit{ecuaciones de Roothaan} \quad (10)$$

*(para capas cerradas)*

donde:

- $S$ : matriz de traslape  
elementos:  $S_{\nu\mu} = \int \phi_{\nu}^* \phi_{\mu} d\vec{r}_1$
- $F$ : matriz de Fock  
elementos:  $F_{\nu\mu} = \int \phi_{\nu}^* f(1) \phi_{\mu} d\vec{r}_1$

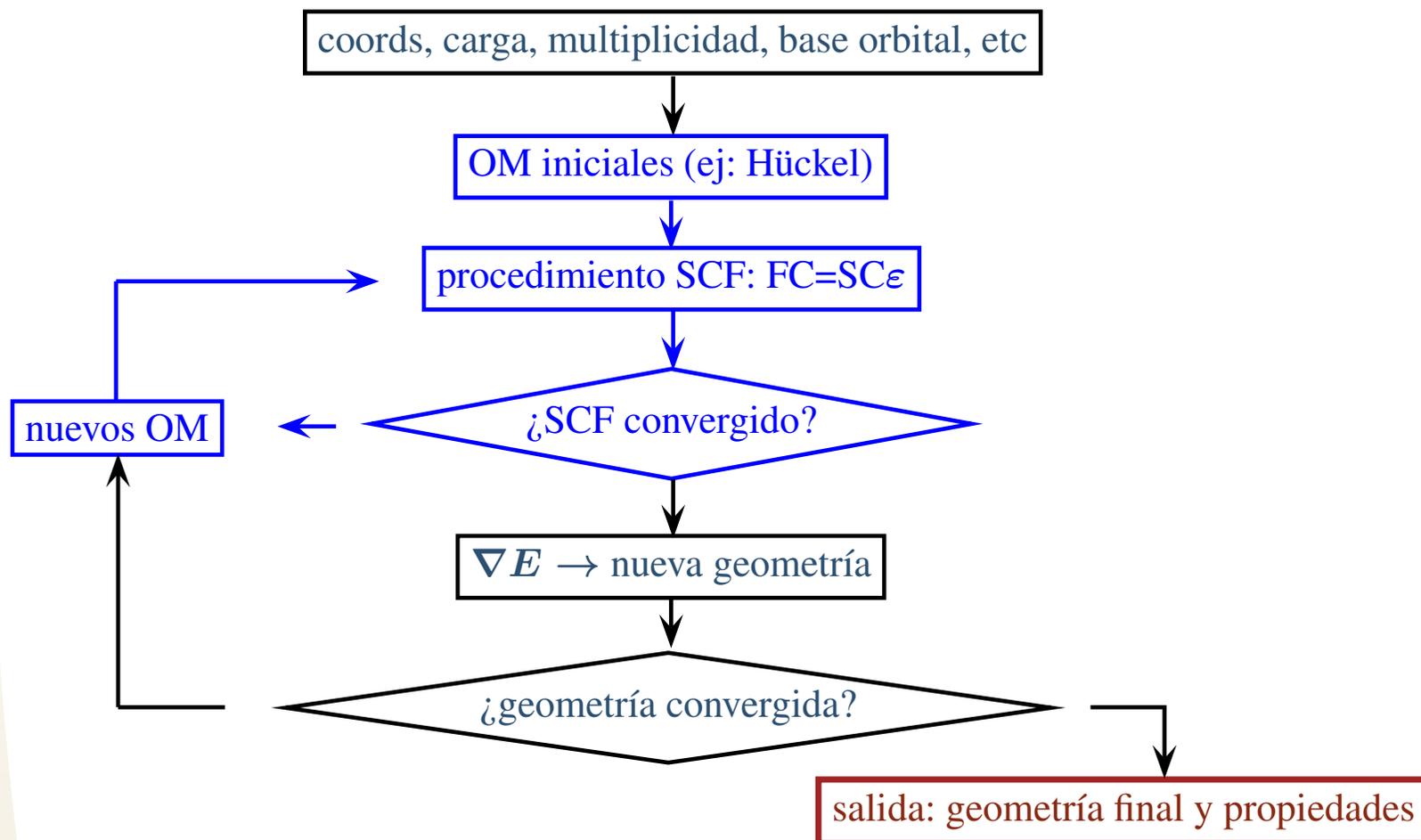
- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- $F$  depende de  $C$ . Es decir:

$$F(C) C = SC\varepsilon \quad (11)$$

- Por lo tanto, (11) se resuelve iterativamente.

## Cálculo Hartree–Fock de la estructura molecular de mínima energía (optimización de geometría):



⇒ *Falta incluir de manera explícita las interacciones coulómbicas electrón–electrón.*

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

# Cálculos de estructura electrónica

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## Aproximaciones:

- Born–Oppenheimer
- Hartree–Fock
- Oscilador armónico
- Rotor rígido

## Para el estudio de:

- Energías moleculares
- Evolución de la estructura molecular
- Reactividad química y estructura electrónica
- Interacciones intermoleculares
- Espectros IR

## Además:

- Gas ideal  
para propiedades termodinámicas

# Propiedades moleculares

## ■ Densidad electrónica.

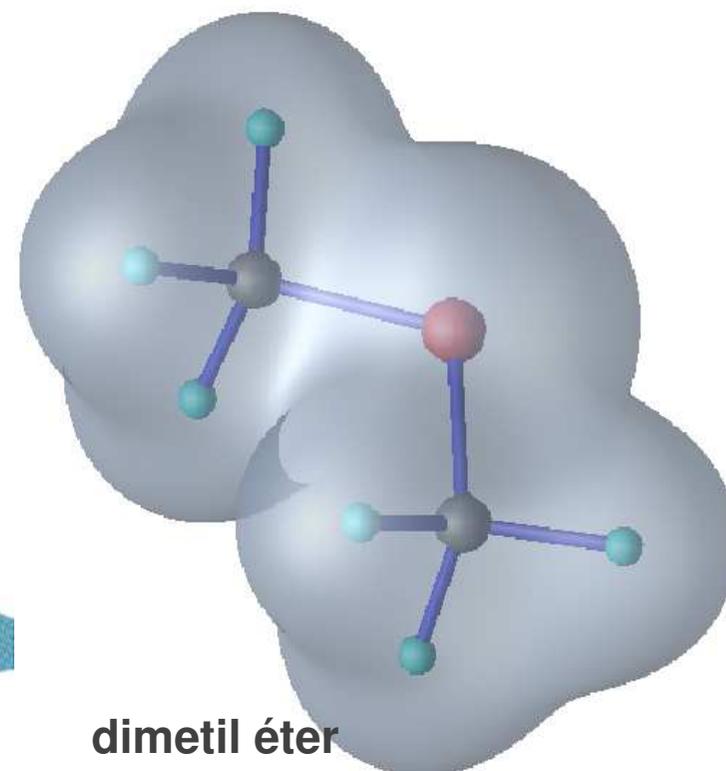
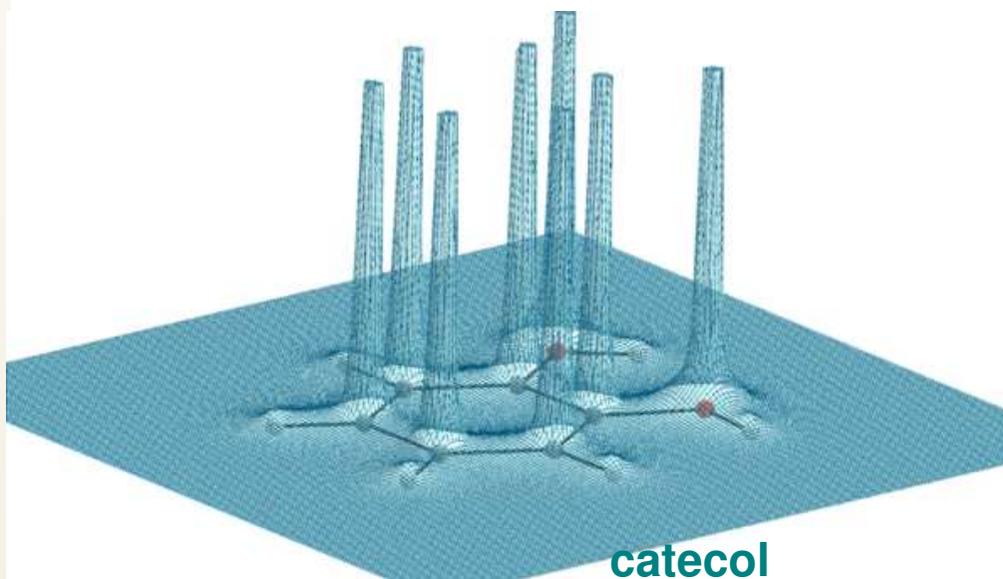
$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\omega_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

En la aproximación de Hartree–Fock:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2$$

*suma sobre orbitales ocupados*

tal que  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$



- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## ■ Momento dipolar

$$\begin{aligned}
 \vec{\mu} &= \int \Psi^* \left( - \sum_i^N \vec{r}_i \right) \Psi d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N + \sum_A^M Z_A \vec{R}_A \\
 &= \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_A^M Z_A \vec{R}_A
 \end{aligned}$$

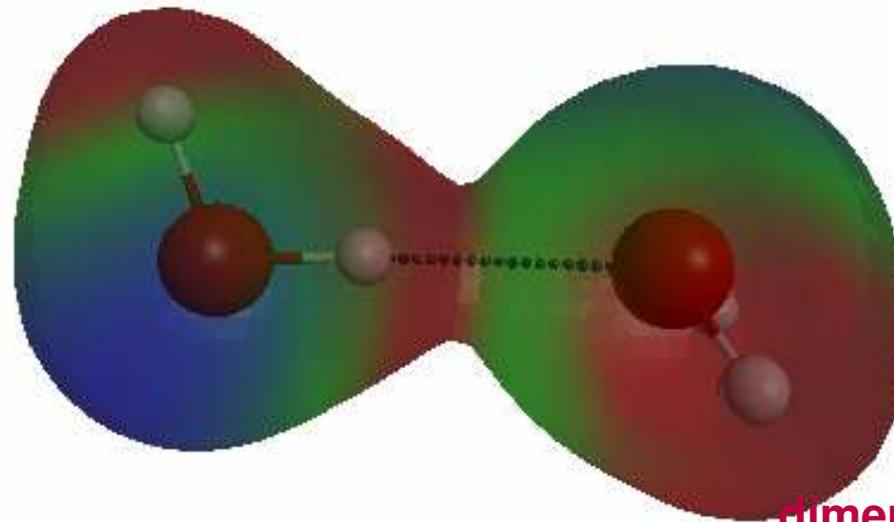
- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

## ■ Potencial electrostático

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho_t(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad \rho_t(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) + \text{contrib nuclear}$$

Cuando una molécula *A* interactúa con otra *B*, la energía electrostática es

$$E_{\text{el}} = \int V_A(\vec{r}) \rho_{t,B}(\vec{r}) d\vec{r}$$



dímero de agua

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree–Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

- **Cargas atómicas.** En términos de las funciones base

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} \phi_{\nu}(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r})^* , \quad P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$$

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int d\vec{r} \phi_{\nu} \phi_{\mu} \\ &= \sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu}^K (PS)_{\mu\mu} = \sum_{\mu}^K D_{\mu\mu} \end{aligned}$$

donde  $D = PS$

Es decir:

$$\text{tr}(\mathbf{D}) = \text{tr}(\mathbf{PS}) = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = N$$

## Ejemplo.

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula H<sub>2</sub>
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ Propiedades moleculares

Funciones base:

$$\{\phi_\mu | \mu = 1, \dots, K\} = \overbrace{\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \dots, \phi_K\}}^{\text{átomo } A}$$

$$PS = \begin{pmatrix} (PS)_{11} & (PS)_{12} & (PS)_{13} & \cdots & (PS)_{1K} \\ (PS)_{21} & (PS)_{22} & (PS)_{23} & \cdots & (PS)_{2K} \\ (PS)_{31} & (PS)_{32} & (PS)_{33} & \cdots & (PS)_{3K} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ (PS)_{K1} & (PS)_{K2} & (PS)_{K3} & \cdots & (PS)_{KK} \end{pmatrix}$$

$$N_A = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$

*Población del átomo A*

Carga de Mulliken:

$$q(A) = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (\text{depende de la elección de base orbital})$$

- ❖ Introducción
- ❖ Experimento de Stern-Gerlach
- ❖ Partículas idénticas
- ❖ Principio de exclusión de Pauli
- ❖ Aproximación orbital
- ❖ Determinantes de Slater
- ❖ Números de ocupación
- ❖ Enlace químico en la molécula  $H_2$
- ❖ Aproximación de Hartree-Fock
- ❖ Cálculos de estructura electrónica
- ❖ **Propiedades moleculares**

## Ejemplo: Dímero de agua:

