

**Ecuación de Schrödinger:**

$$H \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_{eN}} \right) \Psi = E\Psi \quad \text{1 Núcleo, 1e-}$$

∴ Válida para  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ , ...  
átomos hidrogenoides

Soluciones exactas, separación de variables

$H_2^+$  2 Núcleos, 1e- Válida para  $HHe^{2+}$ ,  $He_2^{3+}$ , ... **sist. multiatómicos unielectrónicos**

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla^2 - \frac{Z_1 e^2}{r_{eN_1}} - \frac{Z_2 e^2}{r_{eN_2}} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{N_1 N_2}} \right) \Psi = E\Psi$$

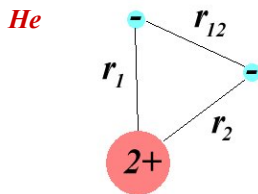
Soluciones exactas, dentro de la aproximación de Bohr-Openheimer

$$He \left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_{e_1 N}} - \frac{Ze^2}{r_{e_2 N}} + \frac{e^2}{r_{e_1 e_2}} \right) \Psi = E\Psi \quad \text{1 Núcleo, 2e-}$$

NO ∃ soluciones exactas, la separación de variables no es posible

Culpable:  $\frac{e^2}{r_{12}}$

**Ecuación de Schrödinger:**



**Problema de 3 cuerpos**

No tiene solución exacta

Tampoco para sistemas clásicos

Se resuelve por métodos aproximados

técnicas iterativas

de aproximaciones sucesivas

**Sistemas atómicos multielectrónicos 1 Núcleo, + de 1e-**

$$\left( -\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Ze^2}{r_{e_i N}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E\Psi$$

**Sistemas multiatómicos multielectrónicos + de 1 Núcleo, + de 1e-**

$$\left( -\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Z_I e^2}{r_{e_i N_I}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E\Psi \quad \text{(BO)}$$

Problemas de n cuerpos

Soluciones aproximadas:

$$\left( -\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Z_I e_i^2}{r_{e_i N_I}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E \Psi$$

$$\left( \sum_{i=1}^{n_e} \hat{H}_i^0 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E \Psi \quad \hat{H}_i^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e_i^2}{r_{e_i N_I}}$$

**Aproximación de las partículas independientes**  
**o aproximación de orden cero:**

Es la más simple posible, considera a cada e- independiente del resto despreciando el término de repulsión inter-electrónica

$$\left( \sum_{i=1}^{n_e} \hat{H}_i^0 \right) \Psi = E^0 \Psi \quad \hat{H}_{tot} = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{H}_i^0 \quad E_{tot} = \sum_{i=1}^{n_e} E_i^0$$

$$\Psi_{tot} = \prod_{i=1}^{n_e} \psi_i$$

Soluciones aproximadas:

**Método de las perturbaciones:**

Se necesitan las soluciones para un sistema semejante al que nos interesa.

<p>Sistema ideal NO perturbado</p> $\hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$	<p>Sistema real PERTURBADO</p> $\hat{H} \Psi = E \Psi$
$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P}$ <p style="text-align: right;"><i>perturbación</i></p>	
$\tilde{\epsilon} = E_0 + E_P$	

Si el término P es pequeño es de esperar que las funciones de onda  $\Psi_0$  y  $\Psi$  sean similares, sin embargo mientras  $\Psi$  son funciones propias de  $\hat{H}$  Las  $\Psi_0$  no lo son. Por lo que es necesario emplear la expresión del valor medio para el cálculo de las energías

Soluciones aproximadas:

Método de las perturbaciones:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{y como } \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P}$$

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} + \frac{\langle \Psi_0 | \hat{P} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} = E_0 + E_P$$

Para el He:  $\Psi_0 = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)} \quad \hat{P} = \frac{e^2}{r_{12}}$

$$E_P = \frac{\iint \frac{e^2}{r_{12}} e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)} dv_1 dv_2}{\iint e^{-\frac{4}{a_0}(r_1+r_2)} dv_1 dv_2}$$

Soluciones aproximadas:

Método de las perturbaciones:

Ejemplo átomo de He

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_{e_1N}} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_{e_2N}} + \frac{e^2}{r_{e_1e_2}} \right) \Psi = E\Psi$$

<u>Sistema ideal</u> <u>NO perturbado</u> <i>Partículas independientes</i>	PERTURBACIÓN	<u>Sistema real</u> <u>PERTURBADO</u>
$(\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0) \Psi_0 = E_0 \Psi_0$	$\frac{e^2}{r_{e_1e_2}}$	$\left( \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{r_{e_1e_2}} \right) \Psi = E\Psi$
$E_0 = -108.64 \text{ eV}$	$E' = +34.80 \text{ eV}$	$E_0 = -73.84 \text{ eV}$
$E_{\text{experimental}} = -79.04 \text{ eV}$		

Soluciones aproximadas, pero con frecuencia acertadas

**Soluciones aproximadas:****Método de las variaciones:**

Teorema de las variaciones:

“El valor esperado de  $\hat{H}$  para una función de onda de prueba es siempre mayor o igual o que la energía del estado base”

$$\tilde{\mathcal{E}} \geq E_{\text{estadobase}}^{\text{real}}$$

*La mejor función de onda aproximada será aquella que conlleve a un menor valor de la energía*

*La menor energía es la mejor energía*

*Como las funciones de onda incluyen parámetros, estos se pueden optimizar de modo que se obtenga la mínima energía posible.*

*A mayor número de parámetros, mejores valores de energía*

**Soluciones aproximadas:****Método de las variaciones:**

*El teorema variacional es una herramienta de suma importancia en la Mecánica Cuántica pues **permite minimizar la energía con respecto a la función de onda con la seguridad de que mientras menor sea la energía mejor será la función de onda y más cerca estaremos de la energía real, sin temor a subestimar la energía.** Pues el límite es la verdadera energía.*

Esta es la ventaja del método variacional sobre el perturbativo. Este último puede en principio subestimar la energía.

**La aplicación del método variacional consiste en:**

1. Encontrar una función de onda de aproximada, lo más cercana posible a la real.
2. Determinar que parámetros deben ser optimizados en la función aproximada.
3. Encontrar la dependencia de la energía con el parámetro a variar.
4. Calcular los valores óptimos de los parámetros mediante la derivación de la energía con respecto al parámetro.
5. Calcular el valor de E con los parámetros óptimos.

Soluciones aproximadas:

**Método de las variaciones:** Ejemplo: átomo de He

Función de onda de partida:

$$\Psi_0(1,2) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) = \frac{2^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)} \quad \text{Partículas Independientes}$$

**Parámetro 1:** Carga nuclear efectiva  $\Psi = \frac{Z_{eff}^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z_{eff}}{a_0}(r_1+r_2)}$

Utilizando la expresión del valor medio podemos llegar a una expresión de  $\tilde{\mathcal{E}}$  en función de  $Z_{eff}$

$$\tilde{\mathcal{E}} = \left( -2Z_{eff}^2 + \frac{27}{4}Z_{eff} \right) E_H$$

Método de las Variaciones:  $\frac{d\tilde{\mathcal{E}}}{dZ_{eff}} = \left( -4Z_{eff} + \frac{27}{4} \right) E_H = 0 \rightarrow Z_{eff} = \frac{27}{16} = 1.70$

Energía:  $\tilde{\mathcal{E}} = \left( -2(1.70)^2 + \frac{27}{4}(1.70) \right) E_H$

$$\tilde{\mathcal{E}} = 5.70(-13.60) = -77.5 eV$$

Soluciones aproximadas:

**Método de las variaciones:** Ejemplo: átomo de He

**Parámetro 2:** Correlación electrónica

$$\Psi = \frac{Z_{eff}^3}{\pi a_0^3} (1 + cr_{12}) e^{-\frac{Z_{eff}}{a_0}(r_1+r_2)}$$

*Si  $c > 0$  la función distribución de probabilidad  $|\Psi|^2$  es mayor si  $r_{12}$  crece  
O sea serán más probables distribuciones donde los electrones se encuentren más distantes*

Si se optimizan simultáneamente  $Z_{eff}$  y  $c$  se obtiene una energía de:  
-77.9 eV

	$E_{1param} = E_{exp} + 1.5 eV$
$E_{experimental} = -79.04 eV$	$E_{2param} = E_{exp} + 0.4 eV$
	$E_{14param} = E_{exp} + 0.03 eV$
	$E_{80param} \cong E_{exp}$

**Método de Hartree:**

$$\left( \sum_{i=1}^{n_e} \hat{H}_i + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E \Psi \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{r_{e_i N_I}}$$

Se sustituye por un operador monoeléctrico  $\hat{f}$

Para la interacción del  $e_1$  en  $\varphi_a$  con el  $e_2$  en  $\varphi_b \longrightarrow J_b(1) = \int dx^2 |\varphi_b(2)|^2 \frac{1}{r_{12}}$

En el que el electrón  $i$  interactúa con el campo electrostático debido a la presencia de cada uno de los otros  $e^-$  Lo que permite la separación de variables  
NO incluye correlación electrónica

$$\Psi = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \cdots \varphi_{n_e} = \prod_i^{n_e} \varphi_i \quad \text{Producto de Hartree}$$

El producto de Hartree para un átomo multielectrónico:

$$\Psi_{1,2,3,\dots,n_e} = \varphi_1(1) \overline{\varphi_1}(2) \varphi_2(3) \overline{\varphi_2}(4) \cdots \varphi_{\frac{n_e}{2}}(n_e - 1) \overline{\varphi_{\frac{n_e}{2}}}(n_e)$$

NO cumple con la condición de antisimetría o principio de exclusión de Pauli,  
NO cambia de signo si se permutan dos electrones  
y NO se hace nulo si dos  $e^-$  tienen sus 4 números cuánticos iguales.

**Método de Hartree:**

Para cada electrón:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \hat{J}_{ij} \right) \varphi_i = E_i \varphi_i \quad \text{Ecuaciones de Hartree}$$

Operador de Hartree monoeléctrico

Para el electrón 1:  $\left( h(1) + \sum_{j \neq 1} \hat{J}_j(1) \right) \varphi_1(1) = E_1 \varphi_1(1)$

**Procedimiento:**

Se calcula la energía aproximada del electrón 1 y se mejora su función de onda con respecto a la función de prueba.

Se hace lo mismo para los electrones 2, 3, 4 ...  $n_e$

Una vez resueltas  $n_e$  ecuaciones monoeléctricas se tienen  $n_e$  funciones de onda mejoradas.

Se empieza de nuevo con el electrón 1, se comparan las energías y las funciones de onda con las anteriores y se repite hasta que no haya cambio significativo entre dos iteraciones consecutivas.

Por esto se llama método SCF "Self Consistent Field"

**Método de Hartree-Fock:**

**Aproximaciones básicas:**

- No relativista
- Bohr-Openheimer
- a cada e- en un sistema multielectrónico se corresponde una función unielectrónica, llamada espin-orbital

$$\varphi_i(r_i, m_{s_i}) = \psi_i(r_i) \eta(m_{s_i}) \quad \begin{matrix} \eta(m_{s_i}) = \alpha & \text{para } m_s = +1/2 \\ \eta(m_{s_i}) = \beta & \text{para } m_s = -1/2 \end{matrix}$$

$$\Psi_{He}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} [(1s\alpha_1)(1s\beta_2) - (1s\beta_1)(1s\alpha_2)] \quad \text{Indistinguibilidad de los e-}$$

que puede representarse en forma de determinante de Slater

$$\begin{aligned} \Psi_{He}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \alpha_1) & \varphi_2(r_2, \alpha_2) \\ \varphi_1(r_1, \beta_1) & \varphi_2(r_2, \beta_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha_1 & \psi_2(r_2)\alpha_2 \\ \psi_1(r_1)\beta_1 & \psi_2(r_2)\beta_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1S \alpha_1 & 1S \alpha_2 \\ 1S \beta_1 & 1S \beta_2 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

cumple con la condición de antisimetría o principio de exclusión de Pauli, cambia de signo si se permutan dos filas o dos columnas

y se hace nulo si dos filas o columnas son iguales.

Es la forma más sencilla y útil de representar una función de onda multielectrónica.

**Método de Hartree-Fock:**

Operador de Hartree

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^{n_e} \hat{J}_{ij}$$

Operador de Fock

$$\hat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^{n_e} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij})$$

$$E_{total}^{HF} = \sum_i^{n_e} H_i + \frac{1}{2} \sum_i^{n_e} \sum_{j \neq i}^{n_e} (J_{ij} - K_{ij})$$

intercambio

$$\langle \varphi_i(1) | J_j(1) | \varphi_i(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2)$$

$$\langle \varphi_i(1) | K_j(1) | \varphi_i(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_i(2)$$

La diferencia entre el método de Hartree y el de Hartree-Fock es que en este último las ecuaciones monoeléctricas incluyen las integrales de intercambio, que aparecen debido al intercambio de partículas indistinguibles.

Los orbitales Hartree Fock son la mejor aproximación a los orbitales atómicos reales y son muy similares a los hidrogenoides.

**Método de Hartree-Fock:****Procedimiento:**

Al igual que para el método de Hartree se resuelven iterativamente las ecuaciones monoeléctricas hasta alcanzar la autoconsistencia (hasta que no haya cambios significativos entre las energías y funciones de onda de dos iteraciones consecutivas).

Método SCF "Self Consistent Field"

A las funciones de onda monoeléctricas que se obtienen por este procedimiento se les conoce como:

**orbitales autoconsistentes u orbitales SCF**

En principio existe un número infinito de soluciones a las ecuaciones HF y por tanto un número infinito de orbitales virtuales

En la práctica las ecuaciones HF se resuelven utilizando un conjunto finito de funciones espaciales por lo que se obtiene un número finito de orbitales virtuales, proporcional al número de funciones espaciales utilizadas.

**Método de Hartree-Fock-Roothaan:**

$$\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \longrightarrow \{\psi_i\}^{SCF}, \{\varepsilon_i\}^{SCF}$$

**Si no conozco los orbitales (funciones) ¿Cuáles uso para empezar?**

**Roothaan:**

Los orbitales desconocidos se expanden en una serie de funciones conocidas,  $\phi_v$ , llamadas funciones de base.

Dado un conjunto finito y conocido de funciones  $\{\phi_v\}$  cada orbital desconocido puede ser representado como combinación lineal de los orbitales conocidos:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^m c_{vi} \phi_v$$

En la medida en que se emplee un conjunto de funciones de base más amplio, la representación de los orbitales  $\psi_i$  será más exacta (los orbitales convergen a aquellos que son funciones propias del operador de Fock)

La solución de las ecuaciones HFR se reduce a determinar los coeficientes de expansión.



**Método de Hartree-Fock-Roothaan:**

$$\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad \psi_i = \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \phi_{\nu}$$

$$\hat{F}_i \left( \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \phi_{\nu} \right) = \varepsilon_i \left( \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \phi_{\nu} \right)$$

$\{\phi_{\nu}\}$  Normalizadas  
No ortogonales

Multiplicando por la izquierda por  $\phi_{\mu}^*$  e integrando sobre todo el espacio:

$$\int \phi_{\mu}^* \hat{F}_i \left( \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \right) d\tau = \int \phi_{\mu}^* \varepsilon_i \left( \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \right) d\tau$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \int \phi_{\mu}^* \hat{F}_i \phi_{\nu} d\tau = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} d\tau$$

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \hat{F}_i \phi_{\nu} d\tau$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} d\tau$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} S_{\mu\nu}$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$$

**Método de Hartree-Fock-Roothaan:**  $\sum_{\nu} c_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$

Para cada orbital  $\psi_i$  con energía  $\varepsilon_i$

$$c_{1i}(F_{11} - \varepsilon_i S_{11}) + c_{2i}(F_{12} - \varepsilon_i S_{12}) + \dots + c_{mi}(F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m}) = 0$$

$$c_{1i}(F_{21} - \varepsilon_i S_{21}) + c_{2i}(F_{22} - \varepsilon_i S_{22}) + \dots + c_{mi}(F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m}) = 0$$

⋮

$$c_{1i}(F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1}) + c_{2i}(F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2}) + \dots + c_{mi}(F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm}) = 0$$

Todos los  
coeficientes = 0

Solución trivial  
No deseada

**En forma matricial:**

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{pmatrix} = 0$$

$FC = \varepsilon SC$

Ecuación  
Secular

**Soluciones no triviales: determinantes**

**Método de Hartree-Fock-Roothaan:**

Como consecuencia de la expansión orbital surge la **matriz densidad (P)**

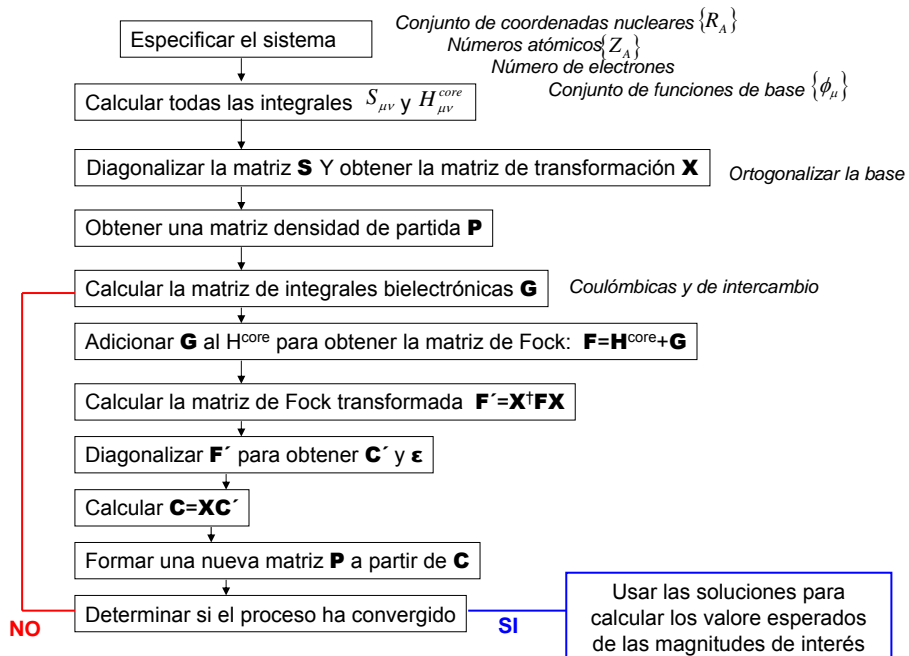
Densidad de probabilidad o densidad de carga para sistemas de capa cerrada:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2 \sum_i^{n_e/2} \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad \leftarrow \psi_i = \sum_{\nu=1}^m c_{\nu i} \phi_{\nu} \\ &= 2 \sum_a^{n_e/2} \sum_{\nu} c_{\nu i}^* \phi_{\nu}^*(r) \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_i^{n_e/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^* \right] \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^*(r) \end{aligned}$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n_e/2} c_{\mu i} c_{\nu i}^*$$

Para un conjunto conocido de funciones de base la matriz **P** especifica completamente la densidad de carga. Está directamente relacionada con los coeficientes de expansión

**Procedimiento SCF:**

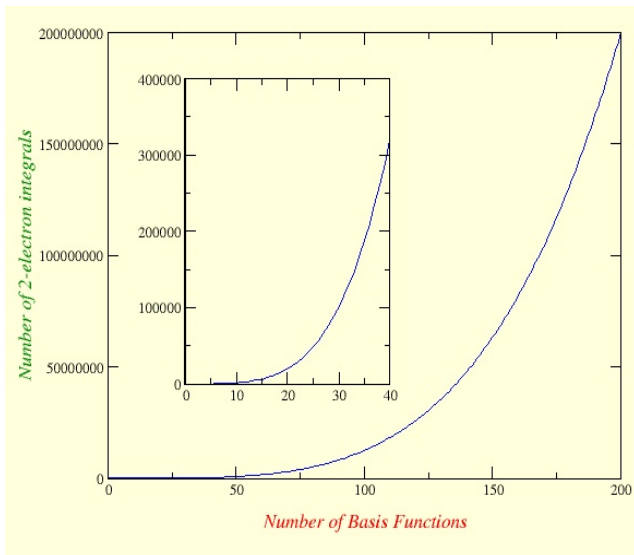


Aplicabilidad de la Teoría Hartree-Fock:

Número de integrales a calcular:  $\sim m^4/8$

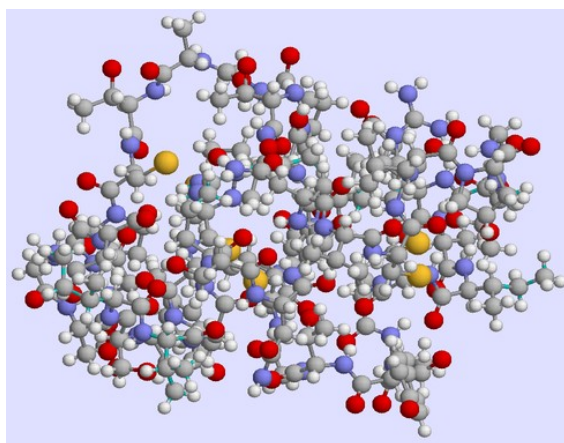
Número de integrales a calcular:  $\sim m^4$

*Al duplicar en número de funciones de base, el tiempo de computo se hace ~16 veces mayor!*



Aplicabilidad de la Teoría Hartree-Fock:

**Cranbine**  
**650 átomos**



**$3 \times 10^{15}$  integrales**

1024 procesadores, 3 h  
1 procesador,  $\sim 3072$  h  
128 días  
+ de 4 meses !!!

**Interpretación de las soluciones de las ecuaciones Hartree-Fock:**

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^{n_e} (J_{ij} - K_{ij}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

Soluciones para un sistema con  $n_e$  electrones y  $N$  núcleos:  $|^{n_e, N} \Psi_0\rangle$

- $\{\psi_i\}$  Conjunto de funciones espín-orbitales y las energías orbitales correspondientes.
- $\{\epsilon_i\}$  Los  $n_e$  orbitales de menor energía se conocen como orbitales ocupados y el resto como virtuales

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

La energía orbital  $\epsilon_a$  representa la energía del electrón  $a$  en el espín-orbital  $|\psi_a\rangle$   
 = Su  $E$  cinética y la  $E$  de atracción a los núcleos + las energías correspondientes a las interacciones coulombicas y de intercambio con los otros  $n_e - 1$  electrones del sistema.

$\mathcal{E}_{n_e} = \mathcal{E}_{HOMO}$  Energía correspondiente al electrón que se encuentra en el espín-orbital ocupado de mayor  $E$

**Interpretación de las soluciones de las ecuaciones Hartree-Fock:**

Para un sistema  $|^{n_e, N} \Psi_0\rangle = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_c \dots \psi_{n_e}\rangle$

Si removemos un electrón ( $c$ ) para producir un sistema con  $n_e - 1$  electrones

$$|^{n_e - 1, N} \Psi_0\rangle = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_{c-1} \psi_{c+1} \dots \psi_{n_e}\rangle$$

El potencial de ionización (**PI**) correspondiente será:

$$PI = {}^{n_e - 1}E_c - {}^{n_e}E_0 \quad \text{Valores esperados de las } E \text{ de los sistemas con } n_e - 1 \text{ y } n_e \text{ electrones respectivamente:}$$

$${}^{n_e}E_0 = \langle {}^{n_e} \Psi_0 | \hat{H} | {}^{n_e} \Psi_0 \rangle \quad {}^{n_e - 1}E_c = \langle {}^{n_e - 1} \Psi_c | \hat{H} | {}^{n_e - 1} \Psi_c \rangle$$

Como  $|^{n_e, N} \Psi_0\rangle$  y  $|^{n_e - 1, N} \Psi_0\rangle$  son estados diferentes, los espín-orbitales que mejor los describen,  $\{\psi_0\}$  y  $\{\psi_c\}$ , no son idénticos. Pero si los consideramos idénticos: entonces:

$$PI = -\epsilon_c$$

Dependiendo de en que orbital se encontraba el electrón a ser removido el estado  $|^{n_e - 1, N} \Psi_0\rangle$  representa o no al estado base de la especie ionizada. Si se encontraba en  $|\psi_{n_e}\rangle = |\psi_{HOMO}\rangle$  o sea si  $c = n_e$ , entonces sí.

$PI = -\epsilon_{n_e} = -\epsilon_{HOMO}$  (Koopman)  
 Y análogamente:  $AE = -\epsilon_{n_e + 1} = -\epsilon_{LUMO}$

**Potenciales de Ionización:**

Especies ionizadas en su estado base

exactitud

**Koopman:**  
 ${}^{n_e} \hat{H}_0 {}^{n_e} \Psi_0 = {}^{n_e} E_0 {}^{n_e} \Psi_0 \rightarrow {}^{n_e} \{\psi_i\}, {}^{n_e} \{\epsilon_i\} \rightarrow \begin{matrix} PI = -\epsilon_{n_e} \\ = -\epsilon_{HOMO} \end{matrix}$

---

**Verticales:**  
 La geometría del sistema no se altera en el proceso de ionización  
 ${}^{n_e} \hat{H}_0 {}^{n_e} \Psi_0 = {}^{n_e} E_0 {}^{n_e} \Psi_0 \rightarrow {}^{n_e} \{\psi_i\}, {}^{n_e} \{\epsilon_i\}$   
 ${}^{n_e-1} \hat{H}_{n_e, geom0} {}^{n_e-1} \Psi_{n_e, geom0} = {}^{n_e-1} E_{n_e, geom0} {}^{n_e-1} \Psi_{n_e, geom0} \rightarrow \begin{matrix} {}^{n_e-1} \{\psi_i\}_{geom0} \\ {}^{n_e-1} \{\epsilon_i\}_{geom0} \end{matrix}$   
 $PI = {}^{n_e-1} E_{n_e, geom0} - {}^{n_e} E_0$

---

**Verticales:**  
 Tiene en cuenta el cambio en la geometría del sistema debida al proceso de ionización  
 ${}^{n_e} \hat{H}_0 {}^{n_e} \Psi_0 = {}^{n_e} E_0 {}^{n_e} \Psi_0 \rightarrow {}^{n_e} \{\psi_i\}, {}^{n_e} \{\epsilon_i\}$   
 ${}^{n_e-1} \hat{H}_{n_e, geom1} {}^{n_e-1} \Psi_{n_e, geom1} = {}^{n_e-1} E_{n_e, geom1} {}^{n_e-1} \Psi_{n_e, geom1} \rightarrow \begin{matrix} {}^{n_e-1} \{\psi_i\}_{geom1} \\ {}^{n_e-1} \{\epsilon_i\}_{geom1} \end{matrix}$   
 $PI = {}^{n_e-1} E_{n_e, geom1} - {}^{n_e} E_0$

**Interpretación de las soluciones de las ecuaciones Hartree-Fock:**

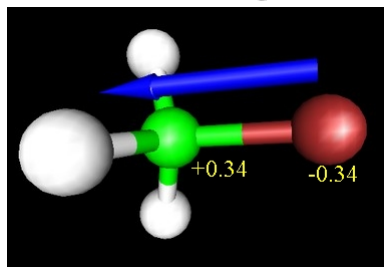
Además de las energías orbitales y de la energía total:

**Momentos dipolares:**

El momento dipolar asociado a un conjunto de partículas cargadas viene dado por el producto de la distancia entre los dos centros de cargas promediadas por diferencia entre las cargas.

Y puede calcularse a partir de la función de onda del sistema, como:

$$\vec{\mu} = \langle \Psi | -\vec{r}_i | \Psi \rangle + \sum_A Z_A \vec{R}_A$$



Es muy fácil de calcular  
 Es un tan barato que cualquier cálculo incluye este resultado.

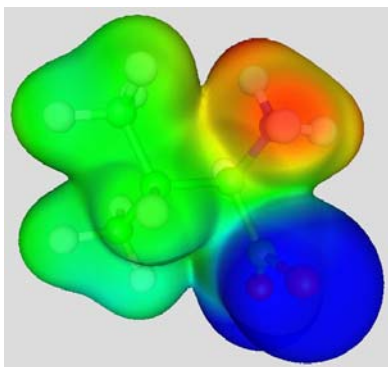
Interpretación de las soluciones de las ecuaciones Hartree-Fock:

**Potenciales electrostáticos:**

Energía requerida para traer una carga puntual (hipotética) desde el infinito.

Permite obtener una visión tridimensional de la polaridad de sistemas poliatómicos.

Los gráficos de potenciales electrostáticos son muy útiles en bioquímica y química farmacéutica, ya que la polaridad de las moléculas está estrechamente relacionada con el modo en el que estas interactúan con enzimas y fármacos.



Valine, zwitterion



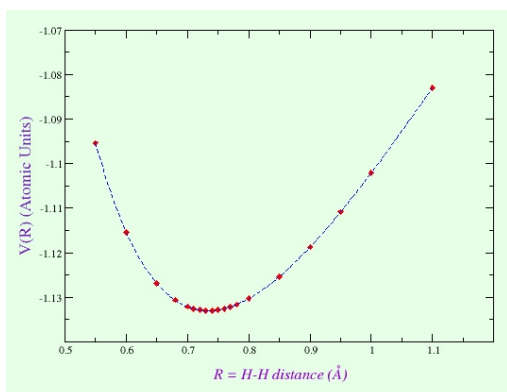
Interpretación de las soluciones de las ecuaciones Hartree-Fock:

Hasta aquí hemos analizado soluciones de la ecuación de Schrödinger para posiciones fijas de los núcleos.

La energía potencial es función de estas posiciones

Podemos definir una **superficie de energía potencial**  $V(\mathbf{R})$  correspondiente a las diferentes posiciones relativas de los núcleos en sistemas poliatómicos:

$$V(\mathbf{R}) \equiv \text{función de las coordenadas nucleares}$$



Los sistemas poliatómicos estables se corresponden con mínimos de esta superficie

Gradiente de E potencial:

$$g(q_i) = \frac{\partial E}{\partial q_i}$$

Permite optimizar geometrías

**Optimización de geometrías:**

Ejemplo:

**Carbeno ( $CH_2$ ):** Intermediario inestable de reacciones orgánicas



*Lineal*



*Angular*

**Estructura desconocida durante mucho tiempo**

**1959,** Foster y Boys: estructura angular ( $129^\circ$ ), cálculos *ab-initio*.

**1961,** Gerhard Herzberg, estructural lineal, experimental

**1970,** McLaughlin, Bender y Schaeffer, estructura angular ( $134^\circ$ ), cálculos *ab-initio*

**1970,** Wasserman, Yager y Kuck, estructura angular ( $136^\circ$ ), experimental

**1986,** Bunker y colaboradores, estructura angular (  $134.037^\circ$ ) experimental

Actualmente: Cálculos *ab-initio* predicen geometrías con exactitud similar y a veces mayor que los experimentos.