

Derivación de las Ecuaciones Canónicas de Hartree-Fock

Basado en "Modern Quantum Chemistry" de Szabo y Ostlund

13 de octubre de 2025

1. Introducción: El Objetivo

El método de Hartree-Fock busca encontrar la mejor aproximación para la función de onda de un sistema de N electrones, asumiendo que esta puede ser descrita por un único determinante de Slater $|\Psi_0\rangle$. "La mejor aproximación es aquella que minimiza la energía del sistema.

El objetivo es, por lo tanto, minimizar el valor de expectación de la energía $E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$, que es un **funcional** de los espín-orbitales $\{\chi_a\}$ que componen el determinante. Sin embargo, esta minimización debe realizarse sujeta a una restricción fundamental: los espín-orbitales deben permanecer ortonormales entre sí.

$$[a|b] = \int \chi_a^*(1) \chi_b(1) dx_1 = \delta_{ab}$$

[cite: 69]

Para resolver este problema de minimización con restricciones, utilizamos la técnica de **variación de funcionales** junto con el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange.

2. Planteamiento del Problema de Minimización

Primero, definimos el funcional que vamos a minimizar. Este funcional, que llamaremos \mathcal{L} , incluye la energía del determinante de Slater y las restricciones de ortonormalidad.

La energía de un único determinante de Slater, E_0 , está dada por:

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N ([aa|bb] - [ab|ba])$$

[cite: 78]

Donde $[a|h|a]$ son las integrales de un electrón (energía cinética y atracción nuclear) y $[aa|bb]$ (Coulomb) y $[ab|ba]$ (intercambio) son las integrales de dos electrones.

Construimos el funcional Lagrangiano \mathcal{L} restando las restricciones de la energía, cada una multiplicada por un multiplicador de Lagrange ϵ_{ba} :

$$[cite_start]\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} ([a|b] - \delta_{ab}) [cite : 75]$$

[cite_start] Los multiplicadores ϵ_{ba} forman una matriz que debe ser Hermítica ($\epsilon_{ba} = \epsilon_{ab}^*$) para asegurar que el funcional \mathcal{L} sea real [cite: 79, 80].

3. Aplicando la Condición Variacional

[cite_start]Para encontrar el mínimo, la primera variación de \mathcal{L} con respecto a los espín-orbitales debe ser cero [cite: 85, 86]. [cite_start]Esto significa que cualquier cambio infinitesimal en los espín-orbitales, $\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a$, no debe alterar el valor de \mathcal{L} en el mínimo [cite: 84].

$$[cite_start]\delta\mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \delta[a|b] = 0 [cite : 86]$$

Al calcular la variación de cada término y simplificar (agrupando los términos que contienen $\delta\chi_a^*$ y sus complejos conjugados), llegamos a la siguiente expresión para $\delta\mathcal{L}$:

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \int \delta\chi_a^*(1) \left(h(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (J_b(1) - K_b(1))\chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}\chi_b(1) \right) dx_1$$

$$[cite_start] + \text{complejo conjugado} = 0 \quad [cite: 109, 110]$$

[cite_start]Donde J_b y K_b son los operadores de Coulomb e intercambio, respectivamente [cite: 108]. [cite_start]Dado que la variación $\delta\chi_a^*$ es arbitraria, la única forma de que la ecuación sea siempre cero es que el término entre paréntesis sea idénticamente cero [cite: 112].

Esto nos lleva a las **ecuaciones de Hartree-Fock en su forma general**: [cite_start] $\left[h(1) + \sum_{b=1}^N (J_b(1) - K_b(1)) - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \right] \chi_a(1) = 0$ [cite : 113]

[cite_start]Podemos definir el **operador de Fock**, $f(1)$, como el término entre corchetes [cite : 114]. Con esto, la ecuación se simplifica a: [cite_start] $f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}|\chi_b\rangle$ [cite : 116]

[cite_start]Este resultado aún no es una ecuación de eigenvalores estándar, ya que el operador de Fock actúa sobre los espín-orbitales como resultado de una combinación lineal de todos los espín-orbitales [cite: 118].

4. La Invarianza Unitaria y la Forma Canónica

[cite_start]Un punto clave es que un determinante de Slater es invariante (salvo por un factor de fase irrelevante) a partir de los originales $\{\chi_a\}$ mediante una matriz unitaria U :

$$[cite_start]\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba} [cite : 125]$$

[cite_start]El nuevo determinante de Slater $|\Psi'_0\rangle$ y el original $|\Psi_0\rangle$ están relacionados por $|\Psi'_0\rangle = \det(U)|\Psi_0\rangle$ [cite: 148]. Como U es unitaria, $|\det(U)|$ [cite_start] = 1, por lo que la función de onda es físicamente la misma [cite: 156].

[cite_start]Además, se puede demostrar que el **operador de Fock es invariante bajo transformación unitaria** [cite : 183]. Sin embargo, la matriz de multiplicadores de Lagrange se transforma de la siguiente manera [cite_start] $\epsilon' = U^\dagger \epsilon U$ [cite : 191]

Aquí es donde reside la solución. [cite_start] Como la matriz ϵ es Hermítica [cite: 195] [cite_start], la teoría será diagonal:

$$\epsilon'_{ab} = \epsilon'_a \delta_{ab}$$

Ahora, reescribimos las ecuaciones de Hartree-Fock para el nuevo conjunto de orbitales $\{\chi'_a\}$ (que llamaremos canónicos):

$$f'|\chi'_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon'_{ab}|\chi'_b\rangle$$

Como $f' = f$ y ϵ'_{ab} es diagonal, la suma del lado derecho se colapsa a un solo término:

$$[cite_start]f|\chi'_a\rangle = \epsilon'_a|\chi'_a\rangle[cite : 198]$$

Finalmente, si omitimos las primas para simplificar la notación, llegamos a las **ecuaciones canónicas de Hartree-Fock**:

$$[cite_start]f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle[cite : 202]$$

[cite_start]Estasíesunaverdaderaecuacióndeeigenvalores[cite : 2]. [cite_start]Losespín – orbitales $\{\chi_a$ que son solución de esta ecuación se denominan **espín-orbitales canónicos** y sus eigenvalores asociados, ϵ_a , son las energías orbitales[cite: 2, 200]. *[cite_start]Estasecuaciones, alsernolineales(8].*