

Estructura de la Materia 3

Serie 4: Aproximación de Hartree-Fock - Propiedades y consecuencias

1. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada H_2^+ , para lo cual se utiliza una base mínima; compuesta por los orbitales espaciales atómicos $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ centrados respectivamente en los átomos A y B de la molécula.

- a. Demuestre que la mejor aproximación al estado fundamental de la molécula, en base mínima, está dada por el orbital : $\phi_1 = [2(1 + S)]^{-1/2}(1s_A + 1s_B)$, donde $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$
- b. Demuestre que la energía de la molécula H_2^+ , a una distancia internuclear R , en su estado fundamental es :

$$E = E_H - [V_1(R) + V_2(R)]/[1 + S(R)] + 1/R$$

Donde E_H es la energía del átomo de hidrógeno y

$$V_1 = \langle 1s_A | \frac{1}{|r - R_B|} | 1s_A \rangle \quad , \quad V_2 = \langle 1s_A | \frac{1}{|r - R_B|} | 1s_B \rangle$$

Suponga que las funciones $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ son los autoestados del Hamiltoniano del átomo de hidrógeno centrado en el núcleo correspondiente.

- c. Use los datos de la Tabla para hallar la curva de energía $E(R)$ y determine
 - i) La energía de disociación del enlace.
 - ii) La longitud de equilibrio del enlace. Compare con la longitud de equilibrio experimental : $d(H_2)_{exp} = 1,4\text{au}$ y $d(H_2)_{STO3G} = 1,346\text{au}$, con la base STO-3G.

R/a_0	0	1	2	3	4
V_1/R_H	1.000	0.729	0.473	0.330	0.250
V_2/R_H	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

$$E_H = -1/2R_H, R_H = 27,3\text{eV}, a_0 = 0,53\text{\AA}$$

(*) Necesitará evaluar el término de repulsión nuclear

- d. Se puede asegurar, a partir de éste cálculo, que el sistema es ligado? Justifique.
- e. Muestre que el orbital $\phi_2 = [2(1 - S)]^{-1/2}(1s_A - 1s_B)$ (ortogonal a ϕ_1) es antiligante

2. Mostrar que el elemento de matriz del operador de Fock se escribe de la siguiente forma:

$$f_{ij} \equiv \langle \chi_i | \mathbf{f} | \chi_j \rangle = \langle i | \mathbf{h} | j \rangle + \sum_b \langle ib || jb \rangle$$

3*. Mostrar que la primera variación de la energía de Hartree-Fock respecto a los spin orbitales es:

$$\delta E_o = \sum_a \langle \delta \chi_a | \mathbf{h} | \chi_a \rangle + \sum_a \sum_b \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \sum_a \sum_b \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + c. c.$$

4. Utilizando el resultado del Problema 2, mostrar que el operador de Fock es hermítico.

5. Mostrar que la expresión para las energías orbitales en términos de los spin-orbitales se pueden convertir para un sistema de capa cerrada a:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^n (2J_{bi} - K_{bi})$$

donde n es el número de orbitales ocupados ($n = N/2$, con N el número de electrones en el sistema).

6. a) La energía del estado fundamental de Hartree-Fock para un sistema de N electrones es $E_o^N = \langle \Psi_o^N | \mathbf{H} | \Psi_o^N \rangle$. Considerando un estado ionizado del sistema, en el cual un electrón ha sido sacado del spin-orbital χ_a , con energía $E_a^{N-1} = \langle \Psi_a^{N-1} | \mathbf{H} | \Psi_a^{N-1} \rangle$ donde $|\Psi_a^{N-1}\rangle$ es un determinante con todos los spin-orbitales ocupados menos el χ_a ,

$$|\Psi_a^{N-1}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{a-1} \chi_{a+1} \dots \chi_N\rangle$$

Demostrar, usando las reglas, que la energía necesaria para este proceso de ionización es:

$$E_o^N - E_a^{N-1} = \langle a | \mathbf{h} | a \rangle + \sum_b^N \langle ab || ab \rangle$$

b) Mostrar que la afinidad electrónica EA – energía necesaria para adquirir o capturar un electrón – es,

$$EA = {}^N E_o - {}^{N+1} E^r = - \langle r | \mathbf{h} | r \rangle - \sum_b \langle rb || rb \rangle = -\varepsilon_r$$

7. Mostrar que la energía requerida para remover un electrón del spin-orbital $|\chi_c\rangle$ y otro del $|\chi_d\rangle$ para producir un estado con función determinantal $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$ es:

$$-\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd || cd \rangle$$

8. Utilizar la expansión de un determinante de Slater y el Hamiltoniano $\mathbf{H}_o = \sum_i \mathbf{f}(i)$ que conmuta con cualquier operador de permutación entre electrones, para mostrar que $|\Psi_o\rangle$ es autofunción de \mathbf{H}_o con autovalor $E_o = \sum_a \varepsilon_a$.

9. Teniendo en cuenta la expresión del potencial exacto de interacción referido al de Hartree-Fock \mathbf{V} según:

$$\mathbf{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i)$$

donde $v^{HF}(i) = \sum_b J_b(i) - K_b(i)$ y las reglas para la evaluación de elementos de matriz, para demostrar explícitamente que

$$\langle \Psi_o | \mathbf{V} | \Psi_o \rangle = -\frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle$$

10*. Demostrar que: $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{I}$, donde \mathbf{C} representa la matriz de coeficientes de los orbitales moleculares (MO) en términos de la base atómica (AO), \mathbf{S} la matriz de overlap entre funciones de los AOs y \mathbf{I} la matriz identidad.

11*. Utilizando el resultado anterior demostrar que: $\mathbf{P} \mathbf{S} \mathbf{P} = 2 \mathbf{P}$ y $(\mathbf{P} \mathbf{S})^2 = 2 \mathbf{P} \mathbf{S}$.

12. Mostrar que en términos de los orbitales atómicos (AO) vale:

$$\mathbf{f}(\vec{r}_1) = \mathbf{h}(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\sigma \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \left[\int d\vec{r}_2 \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) (2 - P_{12}) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\vec{r}_2) \right]$$

13. Cuál es el estado de Hartree-Fock para el H_2 en base mínima?. Para el estado propuesto :

- a) Escriba en forma explícita el operador de Fock.
- b) Halle los elementos de matriz del operador de Fock hallado en a) en la base mínima. Cuál es la dimensión de la matriz hallada?
- c) Qué características debe tener dicha matriz si el estado propuesto es efectivamente el de Hartree-Fock?
- d) Para este estado, evalúe la contribución a la energía de cada término del hamiltoniano. Qué término es responsable de la energía de enlace de la molécula? Relacione con el solapamiento de las funciones atómicas. (Vea el problema 1)

Datos (para $R = 1,4$ u.a.):

$$h_{11} = -1,2528; h_{22} = -0,4756; j_{11} = 0,6746;$$

$$j_{12} = 0,6636; k_{12} = 0,1813; j_{22} = 0,6975$$

14. Mostrar que la matriz densidad \mathbf{D} asociada a la base simetricamente ortogonalizada es $\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2}$; donde \mathbf{P} es la matriz de cargas y ordenes de ligadura y es duodempotente: $\mathbf{A}^2 = 2 \mathbf{A}$ en la métrica ortogonalizada. Probar esto último.

15. Usando los datos de la tabla, obtenga las curvas de disociación del H_2 en base mínima empleando RHF. Cuál es la distancia de equilibrio?

R	ϵ_1	ϵ_2	J_{11}	J_{12}	J_{22}	K_{12}
0,6	-0,7927	1,3327	0,7496	0,7392	0,7817	0,1614
0,8	-0,7321	1,1233	0,7330	0,7212	0,7607	0,1655
1,0	-0,6758	0,9418	0,7144	0,7019	0,7388	0,1702
1,2	-0,6245	0,7919	0,6947	0,6824	0,7176	0,1755
1,4	-0,5782	0,6703	0,6746	0,6636	0,6975	0,1813
1,6	-0,5368	0,5715	0,6545	0,6457	0,6786	0,1874
1,8	-0,4998	0,4898	0,6349	0,6289	0,6608	0,1938
2,0	-0,4665	0,4209	0,6162	0,6131	0,6439	0,2005
2,5	-0,3954	0,2889	0,5751	0,5789	0,6057	0,2179
3,0	-0,3377	0,1981	0,5432	0,5512	0,5734	0,2351
4,0	-0,2542	0,0916	0,5026	0,5121	0,5259	0,2651
5,0	-0,2028	0,0387	0,4808	0,4873	0,4947	0,2877
7,5	-0,1478	-0,0114	0,4533	0,4540	0,4547	0,3206
10,0	-0,1293	-0,0292	0,4373	0,4373	0,4373	0,3373
20,0	-0,1043	-0,0543	0,4123	0,4123	0,4123	0,3623
100,0	-0,0843	-0,0743	0,3923	0,3923	0,3923	0,3823

Extraída de Modern Quantum Chemistry, Attila Szabo - Neil S. Ostlund. Cálculos usando la base de funciones de Slater sto-3g ($exp = 1, 24$). ϵ_1 y ϵ_2 energías orbitales, R distancia intermolecular, J_{ab} y K_{ab} integrales de Coulomb e intercambio. Se puede bajar un archivo en formato xls con esta tabla.

16*. Mostrar que

$$\phi_{1s}^g(\zeta, \vec{r} - \vec{R}_A) \phi_{1s}^g(\xi, \vec{r} - \vec{R}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^g(\vartheta, \vec{r} - \vec{R}_P)$$

donde

$$K_{AB} = \left[\frac{2\zeta \xi}{\pi (\zeta + \xi)} \right]^{1/2} \exp \left(-\frac{\zeta \xi}{\zeta + \xi} |\vec{R}_A - \vec{R}_B|^2 \right)$$

y

$$\vartheta = \zeta + \xi; \quad \vec{R}_P = \frac{\zeta \vec{R}_A + \xi \vec{R}_B}{\zeta + \xi}$$

Lo cual significa que el producto de dos funciones gaussianas es otra función gaussiana centrada entre ambas.

17. Cálculo autoconsistente (SCF): Mediante el uso de las integrales de uno y dos centros que se muestran más abajo, llevar a cabo un cálculo SCF para el estado fundamental $1\sigma^2$ del sistema HeH^+ . Para ello utilice la expansión de los orbitales moleculares $\{\chi_k\}$ como combinación lineal de orbitales atómicos $\{\phi_\mu\}$. La distancia internuclear para ese estado es $R = 1,4 \text{ a.u.}$, los exponentes orbitales de Slater $1s$ del He y H son 1,6875 y 1,0 respectivamente. Las integrales requeridas para el cálculo son:

$$S_{11} = S_{22} = 1,0 \quad S_{12} = 0,5784$$

$$h_{11} = -2,6442 \quad h_{22} = -1,7201 \quad h_{12} = -1,5113 \quad (h_{ij} = \langle i|\mathbf{h}|j \rangle)$$

$$\langle 11|11 \rangle = 1,0547 \quad \langle 11|21 \rangle = 0,4744 \quad \langle 12|12 \rangle = 0,5664$$

$$\langle 22|11 \rangle = 0,2469 \quad \langle 22|21 \rangle = 0,3504 \quad \langle 22|22 \rangle = 0,6250$$

donde el índice 1 se refiere a $1s_{He}$ y el 2 al $1s_H$. Como elección inicial para los MO ocupado, utilizar $\chi_1 = 1s_{He}$. Luego seguir los siguientes pasos pensando el porque de cada uno de ellos:

- a) Con esta elección inicial del MO ocupado, construir una matriz de Fock;
- b) Resolver la ecuación de autovalores para obtener las energías orbitales y un MO ocupado mejorado. Tener en cuenta que la condición de normalización es $\langle \chi_1|\chi_1 \rangle = 1$.
- c) Determinar en cada etapa la energía total en esta etapa del procedimiento iterativo;
- d) Utilizar el MO mejorado del ciclo anterior para construir la nueva matriz de Fock para el nuevo ciclo. Realizar todo el procedimiento otra vez con esta nueva matriz. Calcular la variación de la energía total y la desviación cuadrática media de la matriz \mathbf{P} o \mathbf{D} según este realizando el procedimiento en base no ortogonal u ortogonal, respectivamente.
- e) Continuar hasta alcanzar la convergencia según el criterio para la variación de la energía y la matriz densidad.

Los resultados finales convergidos son:

$$\chi_1 = 0,9 \, 1s_{He} + 0,1584 \, 1s_H \quad \chi_2 = -0,8324 \, 1s_{He} + 1,2156 \, 1s_H$$

Están normalizados? En caso contrario, hacerlo.

Finalmente calcular utilizando las integrales de uno y dos centros, en la base de orbitales moleculares, cuyo resultado es:

$$\begin{aligned} \langle 1|\mathbf{h}|1 \rangle &= -2,6158 & \langle 1|\mathbf{h}|2 \rangle &= 0,1954 & \langle 2|\mathbf{h}|2 \rangle &= -1,3154 \\ \langle 11|11 \rangle &= 0,9596 & \langle 11|21 \rangle &= -0,1954 & \langle 12|12 \rangle &= 0,6063 \\ \langle 12|21 \rangle &= 0,1261 & \langle 22|21 \rangle &= -0,0045 & \langle 22|22 \rangle &= 0,6159 \end{aligned}$$

y que los valores convergidos de las energías orbitales son

$$\varepsilon_1 = -1,6562 \quad \varepsilon_2 = -0,2289$$

18. La molécula de oxígeno (O_2) es paramagnética. En estado gaseoso y a $T = 293K$ su susceptibilidad magnética es $\chi = 3,449 \times 10^{-3}$ por mol (en cgs). La relación entre la susceptibilidad macroscópica y el momento dipolar magnético permanente μ_0 de cada molécula se puede estimar (para $\mu_0 B \ll kT$, campos débiles,) a partir de:

$$\chi = \frac{\alpha n \mu_0^2}{kT}$$

donde α es una constante del orden de 1, n es el número de Avogadro y $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{erg}^\circ K^{-1}$ la constante de Boltzmann.

- a) Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de O_2
- b) El isótopo $A = 16$ de O_2 es un núcleo par-par y, por lo tanto, no tiene momento dipolar magnético. El isótopo $A = 17$ tiene abundancia natural 0,037%, tiene espín no nulo y momento magnético $g_0 \mu_N$. μ_N es el magnetón nuclear, relacionado con el magnetón de Bohr β mediante el cociente de las masas del protón y del electrón, $\mu_N = \beta m_e / M_P$. El factor giromagnético del ^{17}O es $g_0 = -0,76$. En unidades atómicas $\beta = 3,8 \times 10^{-3}$ y en unidades cgs $\beta = 0,922 \times 10^{-20}$ (ues.cm).

De acuerdo con el resultado de a) y estos datos, determine si el magnetismo del O_2 es de origen nuclear o electrónico.

- c) A continuación se dan los datos de un cálculo RHF de capa cerrada para la molécula de O_2 con 14 electrones (z es el eje internuclear).
- Analice en qué orbitales debe ubicar los dos electrones adicionales para formar el estado unideterminantal de menor energía para la molécula de O_2 con sus 16 electrones.
 - Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O_2 en ese estado? Comparar con b).

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		(SGU)-O	(SGG)-O	(SGG)-O	(SGU)-O	(SGG)-O	(PIU)-O	(PIU)-O	(PIG)-V	(PIG)-V	(SGU)-V
Autovalores		-21.96877	-21.96868	-2.75167	-2.08231	-1.70982	-1.66681	-1.66681	-0.98011	-0.98011	-0.53112
1	1 O 1S	0.70336	0.70398	-0.16270	-0.18778	-0.07758	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.08620
2	2S	0.01795	0.01156	0.54730	0.80063	0.37288	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54956
3	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000	0.00000
4	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000
5	2PZ	-0.00542	-0.00035	-0.21755	0.11766	0.60038	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125
6	2 O 1S	-0.70336	0.70398	-0.16270	0.18778	-0.07758	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08620
7	2S	-0.01795	0.01156	0.54730	-0.80063	0.37288	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.54956
8	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000	0.00000
9	2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000
10	2PZ	-0.00542	0.00035	0.21755	0.11766	-0.60038	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

- tipo $\langle aa|aa\rangle = J_{aa}$

$$\langle 8\ 8|8\ 8\rangle = \langle 9\ 9|9\ 9\rangle = 0.607744325$$

$$\langle 10\ 10|10\ 10\rangle = 0.740876798$$

- tipo $\langle ab|ab\rangle = \text{Jab}$

$$\langle 8\ 9|8\ 9\rangle = 0.593187965 \quad \langle 8\ 10|8\ 10\rangle = \langle 9\ 10|9\ 10\rangle = 0.548715273$$

- tipo $\langle aa|bb\rangle = \langle ab|ba\rangle = \text{Kab}$

$$\langle 8\ 8|9\ 9\rangle = 0.025030126$$

$$\langle 8\ 8|10\ 10\rangle = \langle 9\ 9|10\ 10\rangle = 0.0222363459$$