Energías Orbitales

Para un sistema de $N e^-$, minimizar $\mathcal{L}$ para $|\Psi_0\rangle$

lleva a la ec. $\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle$

El operador de Fock es una funcional ($\hat{f}$) de los orbitales. Pero una vez hallados estos, el op. se hace bien conocido, con aul:

$$\hat{f}|\chi_j\rangle = \varepsilon_j|\chi_j\rangle \quad j = 1 \ldots N_e, \quad \{\chi_j\} \text{ es ahora O.N}$$

- Cada $|\chi_i\rangle$ tiene un aul, ε_i
- Los N_e, ε_j más bajos son los ocupados → a, b, c…
- El resto (virtuales) son anotamos con → r, s, t…

Busco expresiones para ε_a, ε_r y su significado físico.

$$\varepsilon_i = \langle\chi_i|f|\chi_i\rangle = \langle\chi_i|\, h + \sum_b^{occ}(J_b - K_b)\,|\chi_i\rangle$$

$$= \langle\chi_i|h|\chi_i\rangle + \sum_b^{occ}\left[\langle i|J_b|i\rangle - \langle i|K_b|i\rangle\right]$$

$$\equiv \langle i|h|i\rangle + \sum_b^{occ}\langle ib|ib\rangle - \langle ib|bi\rangle$$

$$\boxed{\varepsilon_i \equiv \langle i|h|i\rangle + \sum_b^{occ}\langle ib||ib\rangle}$$

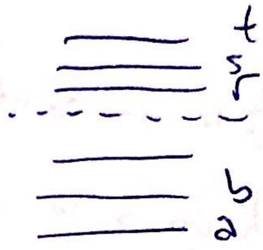
si bien i es cualquiera, b, suma ⊥ occ!

HF6

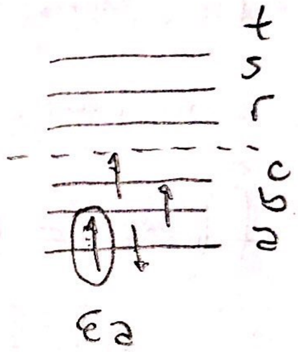
En particular,

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_b^{occ} \langle ab||ab\rangle$$

$$\varepsilon_r = \langle r|h|r\rangle + \sum_b^{occ} \langle rb||rb\rangle$$



con los dedos:



$\boxed{\varepsilon_a}$

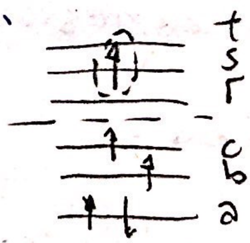
- E cin de e_a + interacción c/ núcleos
  $\langle a|h|a\rangle$

- coulomb | con los otros
- Intercambio | (N−1) e's

$$J_{a\bar{a}} + J_{ab} + J_{ac} - K_{ab} - K_{ac}$$

$\boxed{\varepsilon_r}$ ojo! la sumatoria corre = los ocupados.

como si hubiera "agregado" un e_s



$$\varepsilon_s = \langle s|h|s\rangle + \sum_b^{occ} \langle sb||sb\rangle$$

occ: $\{a, \bar{a}, b, c\}$

Energía total

llamemos $\mathcal{E}_0^{HF} = \sum_a^{occ} \varepsilon_a$, obvio y natural.

Pero $\mathcal{E}_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_a^{occ} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ab} \langle ab||ab\rangle$

comparemos $\mathcal{E}_0$ con $\mathcal{E}_0^{HF}$.

$$\left.\begin{aligned} E_0^{HF} &= \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \sum_{a,b}^N \langle ab||ab\rangle \\ E_0 &= \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a,b}^N \langle ab||ab\rangle \end{aligned}\right) \neq !$$

En ε_a estoy teniendo en cuenta una suma sobre a y b.

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_a &\Rightarrow J_{aB} \text{ y } K_{aB} \\ \varepsilon_B &\Rightarrow J_{Ba} \text{ y } K_{Ba} \end{aligned}\right| \text{ cuento doble al sumar}$$

$\varepsilon_a + \varepsilon_b$ cuenta doble J_{ij} y K_{ij}

De todos modos, se calcula $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$.

Potencial de Ionización (IP)

$$IP = {}^{N-1}E_c - {}^{N}E_0$$ sacamos un e^- de χ_c.

$$|{}^{N}\Psi_0\rangle = |\chi_1 \cdots \chi_{c-1}, \chi_c, \chi_{c+1}, \cdots \chi_N\rangle$$ son (N)

$$|{}^{N-1}\Psi_c\rangle = |\chi_1, \cdots \chi_{c-1}, \chi_{c+1}, \chi_N\rangle$$ son (N-1)

$${}^{N}E_0 = \langle {}^{N}\Psi_0 | \hat{H} | {}^{N}\Psi_0 \rangle$$

$${}^{N-1}E_c = \langle {}^{N-1}\Psi_0 | \hat{H} | {}^{N-1}\Psi_0 \rangle$$

supongo: que los orbitales de $|{}^{N}\Psi_0\rangle$, $|{}^{N-1}\Psi_c\rangle$ son los mismos.

$${}^{N}E_0 = \sum_a^N \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab\rangle$$

$${}^{N-1}E_c = \sum_{a\neq c}^{N-1} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a\neq c}^{N-1} \sum_{b\neq c}^{N-1} \langle ab||ab\rangle$$

$$IP = {}^{N-1}E_c - {}^{N}E_0$$ (final - inicial)

Lo más cómodo es poner explícitamente el término con "c" en ${}^{N}E_0$ y luego restar

$$\boxed{\langle ij||ij\rangle = \langle ji||ji\rangle}$$

$\langle ca||ca\rangle \to$ "b"

$\shortparallel$

$$^{N}E_0 = \sum_{a\neq c}^{N-1} \langle a|h|a\rangle + \langle c|h|c\rangle$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{\substack{a\neq c\\ b\neq c}}^{N-1} \langle ab||ab\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a}^{N} \langle ac||ac\rangle$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{b}^{N} \langle cb||cb\rangle$$

$$^{N}E_0 = \sum_{a\neq c}^{N-1} \langle a|h|a\rangle + \langle c|h|c\rangle + \frac{1}{2}\sum_{\substack{a\neq c\\ b\neq c}}^{N-1} \langle ab||ab\rangle + \sum_{b}^{N} \langle cb||cb\rangle$$

$$^{N}E_0 = {}^{N-1}E_c + \langle c|h|c\rangle + \sum_{b} \langle cb||cb\rangle$$

$$\boxed{\text{a) } IP = {}^{N-1}E_c - {}^{N}E_0 = -\langle c|h|c\rangle - \sum_{b} \langle cb||cb\rangle}$$

$$\boxed{\equiv -\varepsilon_c}$$

nota: todos los ε_a, ocupados, tienen signo negativo con lo que $IP \geq 0$. Hay que entregarle energía para sacar un electrón.

Teorema de Koopmans

Dado un determinante de HF, para un sistema de N electrones : $|^N\Psi_0\rangle$. con energías orbitales ocupadas ε_a y desocupadas ε_r.

Entonces,

- La energía de Ionización (IP) $= -\varepsilon_a$
- Es la energía necesaria para sacar un electrón del estado χ_a y formar $|^{N-1}\Psi_a\rangle$ con idénticos spin orbitales que $|^N\Psi_0\rangle$. (aprox. adiabática)
- La energía de Afinidad electrónica (AE) $= -\varepsilon_r$

Comments

1. Koopmans no tiene en cuenta las relajaciones de los s.o. en $|^N\Psi_0\rangle \rightarrow |^{N-1}\Psi_a\rangle$ IP muy positivo

   $|^{N+1}\Psi_r\rangle$ AE muy negativa

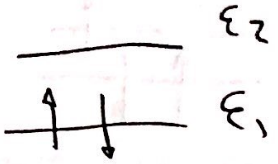
2. Pueden existir efectos de correlación entre el fund. y el nuevo estado.

   IP correlación cancela relajación

   AE se suman $\Rightarrow$ mala approx

HFP

Energías orbitales (Ejplo 1)



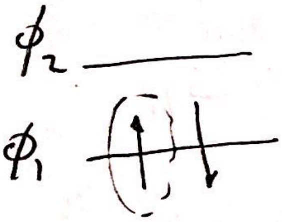
$E_0 = 2h_{11} + J_{11}$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\bar{1}} = \langle 1|h|1\rangle + \sum_{b}^{\{1,\bar{1}\}} \langle 1b||1b\rangle$$

$$= h_{11} + \langle 11||11\rangle + \langle 1\bar{1}||1\bar{1}\rangle$$

$$= h_{11} + \cancel{\langle 11|11\rangle} - \cancel{\langle 11|11\rangle} + \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \cancel{\langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle}^{\,0}$$

$$= h_{11} + J_{11}$$



$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{1\bar{1}}$ → la parte de un cuerpo

$\varepsilon_{\bar{1}} = h_{\bar{1}\bar{1}} + J_{\bar{1}1}$ → + las interacciones con el resto.

$${}^{HF}E_0 = \sum \varepsilon_i = 2\varepsilon_1 = 2h_{11} + 2J_{11}$$ me pasé un J_{11}

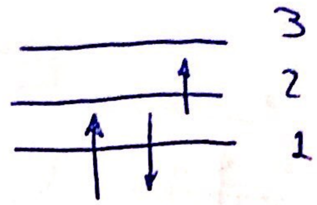
$$E_0 = \langle \Psi|H|\Psi\rangle = 2h_{11} + J_{11}$$

Ejemplo 2)

$$E_0 = \sum_{a}^{occ} h_{aa} + \sum_{a,b}^{occ} \langle ab||ab\rangle$$

$$\varepsilon_i = \sum_{a}^{occ} h_{aa} + \sum_{b}^{occ} \langle ib||ib\rangle$$

$$|\psi_0\rangle = |1\bar{1}2\rangle$$



$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{1\bar{1}} + J_{12} - K_{12} = h_{11} + J_{11} + J_{12} - K_{12}$$

$$\varepsilon_{\bar{1}} = h_{\bar{1}\bar{1}} + J_{\bar{1}1} + J_{\bar{1}2} = h_{11} + J_{11} + J_{12}$$

$$\varepsilon_2 = h_{22} + J_{21} + J_{2\bar{1}} - K_{21} = h_{22} + 2J_{21} - K_{12}$$

$$J_{1\bar{1}} = \int d\bar{x}_1\, d\bar{x}_2\, \phi_1^*(1) \overbrace{\phi_{\bar{1}}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1)\, \phi_{\bar{1}}(2)}^{1 \text{ en spin}} = J_{11}$$

$$E^{HF} = \sum \varepsilon_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_{\bar{1}} + \varepsilon_2$$

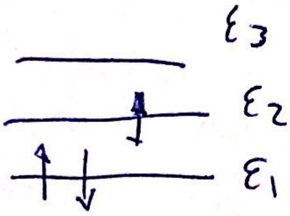
$$= 2h_{11} + 2J_{11} + 2J_{12} - K_{12} + h_{22} + 2J_{21} - K_{12}$$

$$= 2h_{11} + h_{22} + \boxed{2}J_{11} + \boxed{4}J_{12} - \boxed{2}K_{12}$$

$$E_0 = 2h_{11} + h_{22} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12}$$

${}^{HR}E_0 = \sum \varepsilon_i$ cuenta el doble de las interacciones J y K

Hagamoslo x dup



$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^{occ} \langle ib||ib\rangle$$

$$occ \equiv \{1, \bar{1}, 2\}$$

$$\varepsilon_1 = h_{11} + \sum_b^{occ} \langle 1b||1b\rangle = h_{11} + \langle 1\bar{1}||1\bar{1}\rangle + \langle 11||11\rangle + \langle 12||12\rangle$$

$$= h_{11} + \cancel{\langle 11|11\rangle} - \cancel{\langle 11|11\rangle} + \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle - \overset{0}{\langle 1\bar{1}|\bar{1}1\rangle}$$

$$+ \langle 12|12\rangle - \langle 12|21\rangle$$

$$= \underset{J_{11}}{h_{11} + \langle 11|11\rangle} + \underset{J_{12}}{\langle 12|12\rangle} - \underset{K_{12}}{\langle 12|21\rangle}$$

$$\boxed{\varepsilon_1 = h_{11} + J_{11} + J_{12} - K_{12}}$$

otro $\varepsilon_2 = h_{22} + \sum_b^{occ} \langle 2b||2b\rangle$

$$\langle 21||21\rangle + \langle 2\bar{1}||2\bar{1}\rangle + \langle 22||22\rangle = \langle 21|21\rangle - \langle 21|12\rangle$$

$$+ \langle 2\bar{1}|2\bar{1}\rangle - \cancel{\langle 2\bar{1}|\bar{1}2\rangle} + \cancel{\langle 22|22\rangle} - \cancel{\langle 22|22\rangle}$$

$$= \langle 21|21\rangle - \langle 21|12\rangle + \langle 21|21\rangle = 2J_{12} - K_{12}$$

$$\boxed{\varepsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12}}$$ ok ✓

(remember $J_{12} = J_{21}$)