

Estructura de la materia 3
Serie 3 - Aplicaciones de Hartree-Fock
Mónica Pickholz.
Curso de verano de 2023

1. Se quiere estudiar la estabilidad de la molécula de hidrógeno ionizada \mathbf{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-i) Demuestre que las siguientes combinaciones de los orbitales espaciales atómicos:

$$\phi_1 = [2(1+S)]^{-1/2}(1s_A + 1s_B) \quad \phi_2 = [2(1-S)]^{-1/2}(1s_A - 1s_B)$$

donde $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$

son autoestados del operador paridad $\hat{\pi}$ y que a su vez $[\hat{\pi}, \hat{H}] = 0$.

ii- Escriba la matriz que surge de proyectar el hamiltoniano en la base dada por ϕ_1 y ϕ_2 .

iii- Del resultado anterior muestre que ϕ_1 es la mejor aproximación al estado fundamental de la molécula para esta base mínima desde el punto de vista variacional.

b) Demuestre que la energía de la molécula \mathbf{H}_2^+ , a una distancia internuclear \mathbf{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 H y $V_1 = \langle 1s_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} | 1s_A \rangle$ y

$$V_2 = \langle 1s_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | 1s_B \rangle.$$

(Para hallar esta expresión suponga que las funciones $|1s_A\rangle$ y $|1s_B\rangle$ son autoestados del hamiltoniano de átomo de hidrógeno centrado en el núcleo correspondiente)

c) Use los datos de la tabla 1 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 de H_2 (=1.4 au (exp) y 1.346 au (STO3G))

d) ¿Se puede asegurar que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.

e) Muestre que el orbital ϕ_2 es antiligante.

Tabla 1

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

$$E_H = -\frac{1}{2} R_H, \quad R_H = 27.3\text{eV} \quad \text{y} \quad a_0 = 0.53\text{\AA}$$

(*)Necesitará evaluar el término de repulsión nuclear

2. Muestre que

a) el elemento de matriz general del operador de Fock tiene la forma:

$$f_{ij} = \langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle + \sum_{b(ocu)} \langle \chi_i \chi_b || \chi_j \chi_b \rangle$$

b) el operador de Fock es hermítico probando la hermiticidad del elemento de matriz f_{ij} .

3. Muestre que la expansión de las energías orbitales en términos de los espín-orbitales de Hatree-Fock se puede convertir, para un sistema de capa cerrada, a la expresión:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^n (2J_{bi} - K_{bi}), \text{ donde } n \text{ (igual a } N/2, \text{ con } N \text{ el número de electrones del sistema)}$$

es el número de orbitales espaciales ocupados.

4. Potencial de Ionización: Considerando un estado ionizado del sistema en el cual un electrón ha sido sacado del espín-orbital χ_a del estado de Hartree-Fock $|\Psi_0^N\rangle$,

$$|\Psi_0^{N-1}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{a-1} \chi_{a+1} \dots \chi_N\rangle$$

Demuestre que la energía necesaria para este proceso de ionización IP es,

$$IP = E_0^{N-1} - E_0^N = -\langle a | h | a \rangle - \sum_{b(ocu)}^N \langle ab || ab \rangle = -\varepsilon_a$$

5. Doble ionización: Muestre que la energía requerida para mover un electrón de χ_c y uno de χ_d para producir el determinante $|\Psi_{cd}^{N-2}\rangle$ es:

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

6. Muestre que la afinidad electrónica EA es

$$EA = E_0^N - E_0^{N+1} = -\langle r | h | r \rangle - \sum_b \langle rb || rb \rangle = -\varepsilon_r$$

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

- Escriba en forma explícita el operador de Fock.
- Halle los elementos de matriz del operador de Fock hallado en a) en la propia base mínima. ¿Cuál es la dimensión de la matriz hallada?
- ¿Qué características debe tener dicha matriz si el estado propuesto es efectivamente el de Hartree-Fock?
- 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? Relaciónelo con el solapamiento de las funciones atómicas. (Véase Problema 1)

Datos: $h_{11} = -1,2528$; $h_{22} = -0,4756$; $j_{11} = 0,6746$; $j_{12} = 0,6636$; $k_{12} = 0,1813$;

$j_{22} = 0,6975$ (para $R=1,4$ u.a.)

8. 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?

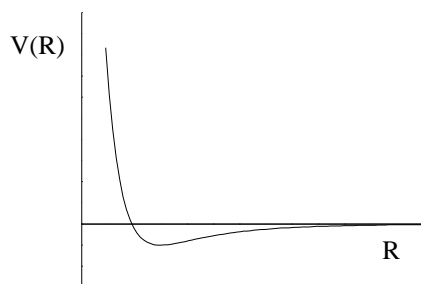
R	ϵ_1	ϵ_2	J_{11}	J_{12}	J_{22}	K_{12}
0,6	-0,7927	1,3327	0,7496	0,7392	0,7817	0,1614
0,8	-0,7321	1,1233	0,7330	0,7212	0,7607	0,1655
1,0	-0,6758	0,9418	0,7144	0,7019	0,7388	0,1702
1,2	-0,6245	0,7919	0,6947	0,6824	0,7176	0,1755
1,4	-0,5782	0,6703	0,6746	0,6636	0,6975	0,1813
1,6	-0,5368	0,5715	0,6545	0,6457	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.)

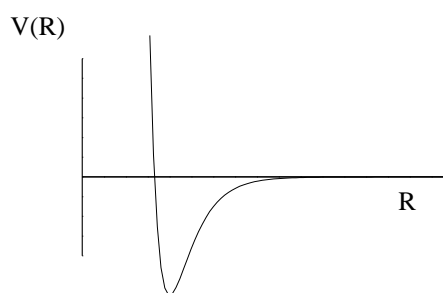
Cálculos usando la base de funciones Slater sto-3g (exp=1,24).

ϵ_1 y ϵ_2 energías orbitales, R distancia intermolecular, J_{ab} y K_{ab} integrales de Coulomb e intercambio. (De la página web de la materia se puede obtener esta tabla en formato excel)

9. Explique por qué la curva de energía potencial $V(R)$ para dos átomos de He y para dos átomos de H son radicalmente diferentes (para el estado electrónico fundamental). Relacionarlo con el llenado de orbitales enlazantes y antienlazantes en cada caso.



He - Lennard Jones
 $\Delta \ll kT$ (T ambiente)



H - Morse
 $\Delta \gg kT$ (T ambiente)

10. El oxígeno es paramagnético. En estado gaseoso y a $T=293K$ su susceptibilidad magnética es $\chi=3,449 \times 10^{-3}$ por mol en unidades cgs. La relación entre la susceptibilidad macroscópica y el momento dipolar magnético permanente μ_0 de cada molécula puede estimarse (para campos débiles, es decir tales que $\mu_0 B \ll kT$) 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 $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{erg K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann.

- a) Estime el valor del momento dipolar magnético de la molécula de O_2 . (Para efectuar dicha estimación requerirá algunos de los datos que figuran en el punto b))
- 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 $g_0 \mu_N$ donde μ_N es el magnetón nuclear que se relaciona con el magnetón de Bohr β mediante el cociente de las masas del protón y el 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 al 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).
- i) Analice en qué orbitales debe ubicar los dos electrones adicionales para formar el estado unideterminantal $|\Psi_0\rangle$ de menor energía para la molécula de O_2 con sus 16 electrones.

Molecular Orbital Coefficients

			1	2	3	4	5
			(SGU)--O	(SGG)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O
EIGENVALUES --			-21.96877	-21.96868	-2.75167	-2.08231	-1.70982
1	1	O 1S	0.70336	0.70398	-0.16270	-0.18778	-0.07758
2		2S	0.01795	0.01156	0.54730	0.80063	0.37288
3		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5		2PZ	-0.00542	-0.00035	-0.21755	0.11766	0.60038
6	2	O 1S	-0.70336	0.70398	-0.16270	0.18778	-0.07758
7		2S	-0.01795	0.01156	0.54730	-0.80063	0.37288
8		2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9		2PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10		2PZ	-0.00542	0.00035	0.21755	0.11766	-0.60038

			6	7	8	9	10
			(PIU)--O	(PIU)--O	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES --			-1.66681	-1.66681	-0.98011	-0.98011	-0.53112
1	1	O 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.08620
2		2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54956
3		2PX	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000	0.00000
4		2PY	0.00000	0.65863	0.00000	0.76816	0.00000
5		2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125
6	2	O 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08620
7		2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.54956
8		2PX	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000	0.00000
9		2PY	0.00000	0.65863	0.00000	-0.76816	0.00000
10		2PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95125

Integrales bielectrónicas en la base molecular:

$$\begin{aligned} \text{tipo } \langle aa|aa \rangle &= J_{aa} \\ \langle 8 \ 8|8 \ 8 \rangle &= \langle 9 \ 9|9 \ 9 \rangle = 0.593187965 \\ \langle 10 \ 10|10 \ 10 \rangle &= 0.740876798 \\ \text{tipo } \langle ab|ab \rangle &= J_{ab} \\ \langle 8 \ 9|8 \ 9 \rangle &= 0.548715273 \\ \langle 8 \ 10|8 \ 10 \rangle &= \langle 9 \ 10|9 \ 10 \rangle = 0.607744325 \\ \text{tipo } \langle aa|bb \rangle &= \langle ab|ba \rangle = K_{ab} \\ \langle 8 \ 8|9 \ 9 \rangle &= 0.0222363459 \\ \langle 8 \ 8|10 \ 10 \rangle &= \langle 9 \ 9|10 \ 10 \rangle = 0.025030126 \end{aligned}$$

ii) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O₂ en ese estado? Comparar con b).

11. Muestre

a) Que $H_0 = \sum f(i)$ es tal que cualquier estado unideterminantal $|\Psi_0\rangle = |\dots\chi_a\dots\rangle$ es autofunción de H_0 con autovalor $E_0 = \sum \epsilon_a$.

b) Que en consecuencia, el hamiltoniano H puede partirse en la forma:

$$H = H_0 + V$$

donde V es el "potencial de fluctuaciones"

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

es decir el potencial de interacción al que se le ha restado el "campo medio"

$$v^{\text{HF}}(\mathbf{i}) = \sum \mathbf{J}_b(\mathbf{i}) - \mathbf{K}_b(\mathbf{i})$$

c) considerando a V como perturbación y utilizando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, halle la corrección a segundo orden a la energía debida a la correlación electrónica, y la corrección consistente en la función de onda.

d) Aplique los resultados del punto anterior al caso del estado de Hartree-Fock del H₂ para la base mínima estudiado el problema 7.

Hartree Fock Irrestricto

12. Muestre que las energías orbitales irrestrictas ($\epsilon_i^\alpha = \langle \phi_i^\alpha \alpha | \hat{f} | \phi_i^\alpha \alpha \rangle$ y $\epsilon_i^\beta = \langle \phi_i^\beta \beta | \hat{f} | \phi_i^\beta \beta \rangle$) están dadas por:

$$\epsilon_i^\alpha = h_{ii}^\alpha + \sum_a^{N_\alpha} [J_{ia}^{\alpha\alpha} - K_{ia}^{\alpha\alpha}] + \sum_a^{N_\beta} J_{ia}^{\alpha\beta} \quad ; \quad \epsilon_i^\beta = h_{ii}^\beta + \sum_a^{N_\beta} [J_{ia}^{\beta\beta} - K_{ia}^{\beta\beta}] + \sum_a^{N_\alpha} J_{ia}^{\beta\alpha}$$

13. El estado fundamental no restringido del átomo de Li es

$$|\Psi_0\rangle = |\phi_1^\alpha \alpha, \phi_1^\beta \beta, \phi_2^\alpha \alpha\rangle$$

i- Muestre que la energía de ese estado es:

$$E_0 = h_{11}^\alpha + h_{11}^\beta + h_{22}^\alpha + J_{12}^{\alpha\alpha} - K_{12}^{\alpha\alpha} + J_{11}^{\alpha\beta} + J_{21}^{\alpha\beta}$$

ii- Calcule el potencial de ionización para arrancar el electrón menos energético.

Calcule la energía necesaria para agregar un electrón en el segundo nivel.

iii- Muestre que el estado dado por:

$$|\Psi_1\rangle = |\phi_1^\alpha \beta, \phi_1^\beta \alpha, \phi_2^\alpha \beta\rangle$$

tiene la misma energía que el estado $|\Psi_0\rangle$ (el estado fundamental tiene degeneración 2)

iv- Muestre que $|\Psi_0\rangle$ no es autoestado de \hat{S}_T^2 (ni $|\Psi_1\rangle$).

14. Se realiza un cálculo Hartree-Fock Restringido de Capa Abierta (ORHF) para el átomo de Li obteniéndose el estado:

$$|\Psi_{HF\alpha}\rangle = |\phi_1 \alpha, \phi_1 \beta, \phi_2 \alpha\rangle$$

i- Rehaga los puntos i y ii del ejercicio anterior para este caso.

ii- Muestre que el estado $|\Psi_{HF\alpha}\rangle$ es autoestado de \hat{S}_T^2 y forma un doblete con el estado

$$|\Psi_{HF\beta}\rangle = |\phi_1 \alpha, \phi_1 \beta, \phi_2 \beta\rangle.$$

Cálculo autoconsistente explícito:

15. Usando las integrales de uno y dos electrones dadas más abajo, realice un cálculo SCF de capa cerrada para el estado fundamental $1\sigma^2$ del sistema HeH^+ .

Para llevar a cabo el cálculo se presenta la información respecto de la distancia internuclear $\mathbf{R} = 1.4 \text{ua}$. Los exponentes orbitales de Slater $1s$ del He y H son **1.6875** y **1.0** respectivamente. Las integrales requeridas en la base de orbitales atómicos son (en au):

$$\begin{aligned} S_{aa} = S_{bb} &= 1.0 & S_{ab} &= 0.5784 \\ h_{aa} &= -2.6442 & h_{bb} &= -1.7201 & h_{ab} &= -1.5113 & (h_{ij} = \langle i|h|j \rangle) \\ \langle aa|aa \rangle &= 1.0547 & \langle aa|ba \rangle &= 0.4744 & \langle ab|ab \rangle &= 0.5664 \\ \langle bb|aa \rangle &= 0.2469 & \langle bb|ba \rangle &= 0.3504 & \langle bb|bb \rangle &= 0.6250 \end{aligned}$$

donde el índice **a** se refiere a $1s\text{He}$ y el índice **b** a $1s\text{H}$. Como elección inicial para el orbital molecular ocupado use $\chi_1 = 1s\text{He}$ y siga los siguientes pasos:

- Formar una matriz de Fock con esta elección inicial del orbital molecular ocupado.
- Resolver la ecuación de autovalores para obtener las energías orbitales y un orbital molecular ocupado mejorado. Observar que la condición de normalización requerida para los coeficientes es $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1$.
- Determinar la energía SCF total en esta etapa del procedimiento iterativo.
- Utilizar el orbital mejorado del ciclo anterior para una entrada en el nuevo. Recalcular todo. Observar la variación de la energía y la desviación cuadrática de la matriz densidad.
- Luego de algunos pasos los orbitales convergidos son:

$$\chi_1 = 0.9 \text{ } 1s\text{He} + 0.1584 \text{ } 1s\text{H} \quad \chi_2 = -0.8324 \text{ } 1s\text{He} + 1.2156 \text{ } 1s\text{H}$$

Verificar que estén ortonormalizados y si no es así, hacerlo.

f) Mostrar, usando las integrales de uno y dos electrones en la base de orbitales moleculares

$$\begin{aligned} \langle 1|h|1 \rangle &= -2.6158 & \langle 1|h|2 \rangle &= 0.1954 & \langle 2|h|2 \rangle &= -1.3154 \\ \langle 11|11 \rangle &= 0.9596 & \langle 11|21 \rangle &= -0.1954 & \langle 12|12 \rangle &= 0.6063 \\ \langle 12|21 \rangle &= 0.1261 & \langle 22|21 \rangle &= -0.0045 & \langle 22|22 \rangle &= 0.6159 \end{aligned}$$

que los valores convergidos de las energías orbitales son

$$\epsilon_1 = -1.6562 \quad \epsilon_2 = -0.2289$$