Estructura de la materia 3
Serie 3 – Aplicaciones de Hartree-Fock
Cátedra: Diego R. Alcoba
2do Cuatrimestre 2025

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 **R** en su estado fundamental es:

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

donde $\mathbf{E_H}$ es la energía del átomo de H y $V_1 = \langle 1s_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | 1s_A \rangle$ 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 hamitoniano 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

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

$\mathbf{E_H = -\frac{1}{2} R_H}$, $\mathbf{R_H = 27.3eV}$ **y** $\mathbf{a_0 = 0.53Å}$

(*)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 $\mathbf{f_{ij}}$.

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:

$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{b}^{n} (2J_{bi} - K_{bi})$, donde n (igual a N/2, con N el número de electrones del sistema) es el número de orbitales espaciales ocupados.

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

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

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 $\boldsymbol{\chi_c}$ y uno de $\boldsymbol{\chi_d}$ para producir el determinante $|\mathbf{^{N-2}\Psi_{cd}}\rangle$ es :

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

6. Muestre que la afinidad electrónica EA es

$$\mathbf{EA = {}^{N}E_0 - {}^{N+1}E^r = -\langle r|h|r\rangle - \sum_{b} \langle rb \| rb\rangle = -\varepsilon_r}$$

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

a) Escriba en forma explícita el operador de Fock.
b) 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?
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? Relaciónelo con el *solapamiento* de las funciones atómicas. (Véase Problema 1)

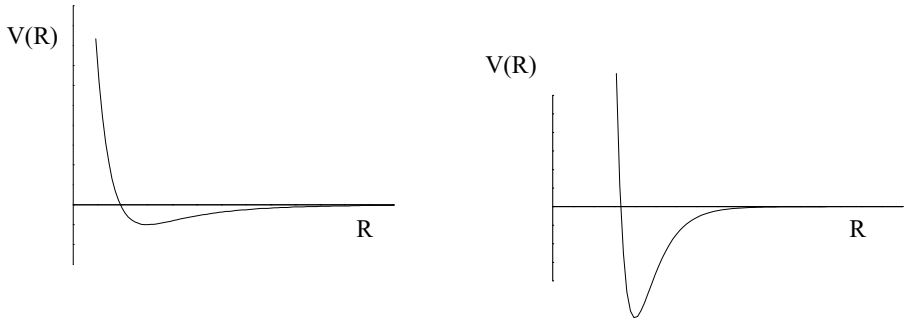
Datos: $h_{11} = -1{,}2528$; $h_{22} = -0{,}4756$; $j_{11} = 0{,}6746$; $j_{12} = 0{,}6636$; $k_{12} = 0{,}1813$; $j_{22} = 0{,}6975$ (para R=1,4 u.a.)

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
Δ << kT (T ambiente)

H - Morse
Δ >> kT (T ambiente)

10. El oxígeno es paramagnético. En estado gaseoso y a T=293K su susceptibilidad magnética es χ=3,449x10^{-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 $\mu_0 B << kT$) 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 = 1,38x10^{-16}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 β=3,8x10^{-3} y en unidades cgs β=0,922x10^{-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:
tipo <aa|aa> = Jaa
<8 8|8 8> = <9 9|9 9> = 0.593187965
<10 10 |10 10> = 0.740876798
tipo <ab|ab> = Jab
<8 9|8 9> = 0.548715273
<8 10|8 10> = <9 10|9 10> = 0.607744325
tipo <aa|bb>=<ab|ba>=Kab
<8 8|9 9>  = 0.025030126
<8 8|10 10> = <9 9|10 10> = 0.0222363459
```

ii) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O_2 en ese estado? Comparar con **b**).

11. Muestre

a) Que $H_0 = \sum f(i)$ es tal que cualquier estado unideterminental $|\Psi_0\rangle = |\ldots\chi_a\ldots\rangle$ es autofunción de $\mathbf{H_0}$ con autovalor $\mathbf{E_0 = \sum \varepsilon_a}$.

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

$$H = H_0 + V$$

donde V es el "potencial de fluctuaciones"

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

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

$$\mathbf{v^{HF}(i) = \sum J_b(i) - K_b(i)}$$

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.

Hartree Fock Irrestricto

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

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

13. El estado fundamental no restricto 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.
iii- 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 Restricto de Capa Abierta (ORHF) para el átomo de Li obteniéndose el estado:

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

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

ii- Muestre que el estado $|\Psi_{HFR\alpha}\rangle$ es autoestado de $\hat{S}_T^2$ y forma un doblete con el estado $|\Psi_{HFR\beta}\rangle = |\phi_1\,\alpha, \phi_1\,\beta, \phi_2\,\beta\rangle$.

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 $\mathbf{1\sigma^2}$ del sistema $\mathbf{HeH^+}$.

Para llevar a cabo el cálculo se presenta la información respecto de la distancia internuclear **`R=1.4ua`**. 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):

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

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

a) Formar una matriz de Fock con esta elección inicial del orbital molecular ocupado.

b) 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 $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1$.

c) Determinar la energía SCF total en esta etapa del procedimiento iterativo.

d) 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.

e) Luego de algunos pasos los orbitales convergidos son:

$$\chi_1 = 0.9\ 1sHe + 0.1584\ 1sH \qquad \chi_2 = -0.8324\ 1sHe + 1.2156\ 1sH$$

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

$$\langle 1|h|1\rangle = -2.6158 \quad \langle 1|h|2\rangle = 0.1954 \quad \langle 2|h|2\rangle = -1.3154$$
$$\langle 11|11\rangle = 0.9596 \quad \langle 11|21\rangle = -0.1954 \quad \langle 12|12\rangle = 0.6063$$
$$\langle 12|21\rangle = 0.1261 \quad \langle 22|21\rangle = -0.0045 \quad \langle 22|22\rangle = 0.6159$$

que los valores convergidos de las energías orbitales son

$$\varepsilon_1 = -1.6562 \quad \varepsilon_2 = -0.2289$$