

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 3 - Aplicaciones de Hartree-Fock**  
**Cátedra: Diego R. Alcoba**  
**Verano 2026**

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:

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

$$\text{donde } S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$$

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  $\phi_1$  y  $\phi_2$ .

iii- Del resultado anterior muestre que  $\phi_1$  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  $E_H$  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 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  $\mathbf{H}_2$  (=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  $\phi_2$  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 Hartree-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 Ionizacion: Considerando un estado ionizado del sistema en el cual un electrón ha sido sacado del espín-orbital  $\chi_a$  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  $\chi_c$  y uno de  $\chi_d$  para producir el determinante  $|^{N-2}\Psi_{cd}\rangle$  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:

- 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? Relacionelo 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<sub>2</sub> en base mínima empleando RHF. ¿Cuál es la distancia de equilibrio?

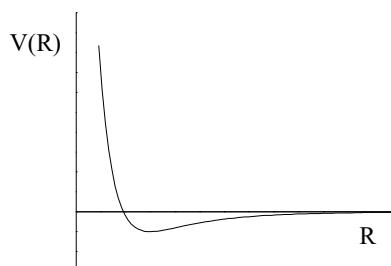
R	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$J_{11}$	$J_{12}$	$J_{22}$	$K_{12}$
0,6	-0,7927	1,3327	0,7496	0,7392	0,7817	0,1614
0,8	-0,7321	1,1233	0,7330	0,7212	0,7607	0,1655
1,0	-0,6758	0,9418	0,7144	0,7019	0,7388	0,1702
1,2	-0,6245	0,7919	0,6947	0,6824	0,7176	0,1755
1,4	-0,5782	0,6703	0,6746	0,6636	0,6975	0,1813
1,6	-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.)

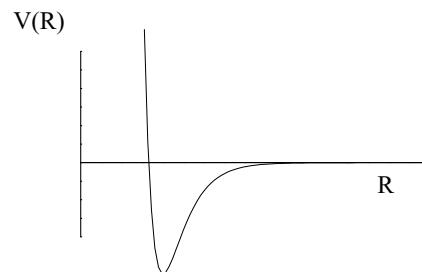
Cálculos usando la base de funciones Slater sto-3g ( $\exp=1,24$ ).

$\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  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  $\mu_0$  de cada molécula puede estimarse (para campos débiles, es decir tales que  $\mu_0B \ll kT$ ) a partir de:

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

donde  $\alpha$  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<sub>2</sub>. (Para efectuar dicha estimación requerirá algunos de los datos que figuran en el punto b))
- b)** El isótopo A=16 de O<sub>2</sub> 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  $\mu_N$  es el magnetón nuclear que se relaciona con el magnetón de Bohr  $\beta$  mediante el cociente de las masas del protón y el electrón,  $\mu_N = \beta m_e/M_p$ . El factor giromagnético del <sup>17</sup>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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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		
EIGENVALUES	--	--	6	7	8	9	10			
			(PIU)--O	(PIU)--O	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V			
			-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  $\langle aa|aa \rangle = J_{aa}$   
 $\langle 8\ 8|8\ 8 \rangle = \langle 9\ 9|9\ 9 \rangle = 0.593187965$   
 $\langle 10\ 10|10\ 10 \rangle = 0.740876798$

tipo  $\langle ab|ab \rangle = J_{ab}$   
 $\langle 8\ 9|8\ 9 \rangle = 0.548715273$   
 $\langle 8\ 10|8\ 10 \rangle = \langle 9\ 10|9\ 10 \rangle = 0.607744325$

tipo  $\langle aa|bb \rangle = \langle ab|ba \rangle = K_{ab}$   
 $\langle 8\ 8|9\ 9 \rangle = 0.025030126$   
 $\langle 8\ 8|10\ 10 \rangle = \langle 9\ 9|10\ 10 \rangle = 0.0222363459$

- ii) ¿Cuánto vale el momento dipolar magnético de la molécula de O<sub>2</sub> 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  $\mathbf{H}_0$  con autovalor  $\mathbf{E}_0 = \sum \mathbf{\epsilon}_a$ .

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

$$H = H_0 + V$$

donde  $V$  es el "potencial de fluctuaciones"

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

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

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

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.

### 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:

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

### 13. El estado fundamental no 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 Restringido 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  $1\sigma^2$  del sistema  $\text{HeH}^+$ .

Para llevar a cabo el cálculo se presenta la información respecto de la distancia internuclear  $R=1.4\text{ au}$ . 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 **1sHe** y el índice **b** a **1sH**. Como elección inicial para el orbital molecular ocupado use  $\chi_1 = 1s\text{He}$  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:

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

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

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